



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

HODNOCENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ61

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF MAGNESIUM ALLOY AZ61

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JIŘÍ HLAVNIČKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PAVEL DOLEŽAL, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav materiálových věd a inženýrství

Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jiří Hlavnička

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Materiálové inženýrství (3911R011)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Hodnocení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ61

v anglickém jazyce:

Evaluation of corrosion resistance of magnesium alloy AZ61

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Hodnocení korozní odolnosti a charakteru korozního napadení hořčíkové slitiny AZ61, vyrobené metodou squeeze casting. Vzorkový materiál bude hodnocen v litém stavu a po tepelném zpracování rozpouštěcím žiháním. Korozní degradace zkušebních těles a referenčních vzorků bude provedena v mlze neutrálního 5% roztoku chloridu sodného. Hodnocení charakteru korozního napadení povrchu referenčních vzorků bude provedeno pomocí metrologického systému a metalograficky. Práce bude vypracována v rámci experimentální činnosti podpořené projektem GAČR.

Cíle bakalářské práce:

Metalografické hodnocení slitiny AZ61 v litém stavu a v tepelně zpracovaném stavu. Provedení korozní zkoušky v mlze neutrálního 5% roztoku chloridu sodného. Hodnocení korozní odolnosti a charakteru korozního napadení slitiny AZ61. Posouzení vlivu struktury slitiny AZ61 v litém a tepelně zpracovaném stavu na korozní vlastnosti.

Seznam odborné literatury:

- [1] GHALI, E. Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium Alloys-Understanding, Performance and Testing. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. 719s. ISBN 9780471715764.
- [2] AVEDESIAN, M. M.; BAKER, H. Magnesium and Magnesium Alloys. Materials Park OH : ASM International, 1999. 298 s. ISBN 0-87170-657-1.
- [3] SONG, G. Corrosion of magnesium alloys. Woodhead Publishing Limited, 2011. 640 s. ISBN 978-1-84569-708-2.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Pavel Doležal, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 23.3.2012

L.S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na hodnocení korozní odolnosti a charakteru korozního napadení hořčíkové slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting. Materiál byl v litém stavu bez tepelného zpracování a ve stavu po rozpouštěcím žihání. Korozní degradace proběhla v mlze neutrálního 5% roztoku NaCl. U materiálu po korozní degradaci je hodnocen mechanismus koroze, vzhled a hloubka korozního napadení.

Klíčová slova

hořčíková slitina AZ61, squeeze casting, tepelné zpracování, korozní degradace

Abstract

This work is focussed on assessment of corrosion resistivity and character of corrosion attack of AZ61 magnesium alloy. Squeeze casting specimens in both as-cast state and in solution annealing state were used as the experimental material. Corrosion degradation was performed in a salt spray fog (5% solution of sodium chloride). Mechanism of corrosion, appearance and depth of corrosion attack have been evaluated.

Key words

AZ61 magnesium alloy, squeeze casting, heat treating, corrosion degradation

Bibliografická citace

HLAVNIČKA, J. *Hodnocení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ61*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Doležal, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma “Hodnocení korozní odolnosti hořčíkové slitiny AZ61” vypracoval samostatně a že všechny literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FSI VUT v Brně.

Datum: 20.5.2012

.....
Jiří Hlavnička

Poděkování

Chtěl bych poděkovat Ing. Pavlovi Doležalovi, Ph.D. a Ing. Miroslavě Horynové za jejich odbornou pomoc a množství cenných rad.

Dále bych chtěl poděkovat mojí rodině, přátelům a přítelkyni za podporu během studia.

Obsah

| | |
|---|----|
| 1. Úvod..... | 1 |
| 2. Cíle práce..... | 2 |
| 3. Literární přehled problematiky..... | 3 |
| 3.1. Charakteristika a rozdělení hořčíkových slitin..... | 3 |
| 3.1.1. Slitiny hořčíku..... | 3 |
| 3.1.2. Druhy a značení slévarenských hořčíkových slitiny..... | 5 |
| 3.1.3. Technologie výroby hořčíkových slitin..... | 9 |
| 3.2. Charakteristika koroze hořčíkových slitin..... | 17 |
| 3.2.1. Koroze hořčíkových slitin..... | 17 |
| 3.2.2. Koroze hořčíkových slitin typu AZ..... | 18 |
| 3.2.3. Korozní odolnost hořčíkových slitin typu AZ..... | 20 |
| 4. Experimentální část..... | 22 |
| 4.1. Experimentální materiál..... | 22 |
| 4.2. Metodická část..... | 24 |
| 4.3. Výsledky experimentů..... | 25 |
| 4.3.1. Hodnocení měrného korozního úbytku a rychlosti koroze..... | 26 |
| 4.3.2. Hodnocení mechanismu koroze..... | 28 |
| 4.3.3. Hodnocení hloubky lokálního korozního napadení..... | 30 |
| 5. Závěry..... | 34 |
| 6. Seznam použité literatury..... | 35 |
| 7. Seznam použitých zkratk a symbolů..... | 37 |

1. ÚVOD

Hořčík je nejlehčím konstrukčním kovem a tvoří základ pro komerční slitiny nacházející uplatnění v různých odvětvích průmyslu, především v automobilovém a leteckém, kde je důležitá nízká hmotnost strojních součástí [1, 4].

Kromě nízké měrné hmotnosti patří k přednostem hořčíkových slitin dobré mechanické vlastnosti srovnatelné s charakteristikami slitin hliníku, dále dobré tlumicí vlastnosti, dobrá zpracovatelnost, svařitelnost a obrobitelnost vysokými rychlostmi při velké hloubce záběru [2, 3, 4, 7].

Nevýhodou u těchto slitin je obtížnější a tedy i nákladnější výroba, špatná tvárnost za studena způsobená hexagonální mřížkou a nízká odolnost proti creepu při teplotách vyšších než 120°C [3, 4, 7].

Korozní odolnost hořčíkových slitin je v běžném prostředí srovnatelná s uhlíkovými ocelmi, někdy dokonce lepší. Odolnost proti korozi však výrazně klesá prostředí obsahující vlhkost nebo sůl, jako například v prostředí výfukových plynů, kyselých dešťů, atd. Negativní vliv na korozní odolnost má také zvýšený obsah nežádoucích prvků, kterými jsou železo, kobalt, měď a nikl [11, 16].

2. CÍLE PRÁCE

Charakteristikou problematiky bakalářské práce je hodnocení korozní odolnosti a charakteru korozního napadení hořčíkové slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting v litém stavu a po tepelném zpracování. Korozní degradace zkušebních vzorků bude provedena v mlze neutrálního 5% roztoku chloridu sodného.

Jedním z cílů je hodnocení mechanismu korozního napadení slitiny AZ61 a posouzení vlivu struktury slitiny AZ61 v litém stavu a po tepelném zpracování na korozní vlastnosti.

Dalším cílem je pomocí analytických vah a výpočtů určení měrného hmotnostního úbytku a následně rychlosti koroze jednotlivých vzorků.

U vybraných vzorků bude pomocí světelného mikroskopu hodnocena hloubka lokálního korozního napadení.

3. LITERÁRNÍ PŘEHLED PROBLEMATIKY

3.1 Charakteristika a rozdělení hořčíkových slitin

3.1.1 Slitiny hořčíku

Většina hořčíkových slitin vykazuje velmi dobré mechanické vlastnosti, dobrou zpracovatelnost a možnost výroby i složitých tvarů. Další výhodou litých nebo tvářených hořčíkových slitin je dobrá svařitelnost v inertní atmosféře a obrobitelnost vysokými rychlostmi při velké hloubce odběru. Využití hořčíkových slitin je v automobilovém, leteckém nebo kosmickém průmyslu a celkově tam, kde je možno využít jejich nízkou měrnou hmotnost [1, 2, 7].

Vliv přísadových prvků

Množství přísadových prvků ovlivňuje především fyzikální vlastnosti hořčíkových slitin. Ovlivnění je většinou přímo úměrné až do limitního množství prvku odpovídajícího maximální rozpustnosti za dané teploty. Podmínkou je, že rozdíl atomových poloměrů hořčíku a přísadových prvků musí být menší než 15%. Z důvodu velké afinity hořčíku často dochází ke vzniku stabilních sloučenin (např. hořčík - křemík, hořčík - cín) [1, 2].

Prvky působící jako prospěšné příměsi

Hliník má nejpříznivější vliv na vlastnosti hořčíkových slitin. Zvyšuje pevnost, tvrdost, rozšiřuje interval tuhnutí a tím usnadňuje odlévání. Při obsahu více než 6 hm. % Al mohou být slitiny tepelně zpracovány, maximální rozpustnost v hořčíku je 12,7 hm. % [1, 7].

Cín spolu s malým množstvím hliníku snižuje tvorbu trhlin při tváření za tepla [2].

Křemík zvyšuje tekutost slitin v roztaveném stavu, ale za přítomnosti železa snižuje korozní odolnost [2].

Lithium je jediný prvek, který snižuje hustotu slitiny pod hodnotu čistého hořčíku, jeho maximální rozpustnost je 5,5 hm. %. Přidáním lithia se sníží pevnost a zvýší tažnost [2].

Mangan při obsahu nad 1,5 hm. % lehce zvyšuje mez kluzu, jeho hlavním využitím však je zvýšení korozní odolnosti v prostředí slané vody u slitin Mg-Al a Mg-Al-Zn vyvázáním Fe a dalších těžkých kovů na relativně neškodné sloučeniny [2, 7].

Stříbro zlepšuje mechanické vlastnosti za vyšších teplot u slitin obsahujících thorium, dále zlepšuje zpevnění stárnutím [2].

Thorium zvyšuje odolnost proti creepu až do 370°C, jeho obsah ve slitinách je 2 až 3 hm. %. Spolu se zinkem zlepšuje svařitelnost [1].

Vápník působí jako dezoxidant v tavenině a při následném tepelném zpracování, při obsahu nad 0,3% snižuje svařitelnost [2].

Vzácné zeminy jsou přidávány do hořčíkových slitin buď jako směs Mischmetal (50% Ce a další vzácné zeminy), nebo jako didymium (85% Nd a 15% Pr) pro zlepšení vlastností slitin za zvýšených teplot [1, 2].

Zinek je vedle hliníku nejpoužívanějším prvkem v hořčíkových slitinách. Spolu s hliníkem zvyšuje pevnost slitin při pokojové teplotě. Při obsahu více než 1 hm.% ve slitinách se 7 až 10 hm.% hliníku způsobuje vznik vnitřní napjatosti při změnách teploty. V kombinaci se zirkoniem, vzácnými zeminami nebo thoriem vytváří precipitačně vytvrditelné slitiny s vysokou pevností. [1]

Zirkonium je důležitou přísadou pro zjemnění zrna. Přidává se do slitin obsahujících zinek, thorium nebo vzácné zeminy, ale ne do slitin obsahujících hliník nebo mangan, protože s těmito prvky tvoří stabilní sloučeniny [1].

Prvky působící jako škodlivé příměsi

Beryllium se používá pro snížení oxidace v tavenině, ale je velmi málo rozpustné a může způsobit zhrubnutí zrna [2].

Měď při obsahu nad 0,05 hm.% snižuje korozní odolnost, zvyšuje pevnost při vyšších teplotách. [1]

Nikl a **železo** i při malém množství snižují korozní odolnost. U běžných hořčíkových slitin se obsah těchto prvků pohybuje mezi 0,01 a 0,03 hm.%, limitní obsah pro dobrou odolnost proti korozi je 0,005 hm.% [1, 2].

3.1.2 Druhy a značení slévárenských hořčíkových slitin

Hliník je nejvíce používaný přísadový prvek při výrobě hořčíkových slitin. Slitiny s 3 až 9 hm. % hliníku vykazují dobré mechanické vlastnosti a výbornou korozní odolnost [7].

- Mg-Al-KVZ

Díky potlačení tvorby fáze $Mg_{17}Al_{12}$, která byla nahrazena intermetalikem Al-RE, mají tyto slitiny dobré creepové vlastnosti. Maximální napětí roste s obsahem Al a RE, mez kluzu je přednostně závislá na obsahu RE. Tyto slitiny obsahují vzácné zeminy a protože při nízkých rychlostech tuhnutí se tvoří hrubé částice Al_2RE jsou vhodné pouze pro tlakové odlévání [2].

- Mg-Al-Si

Přidání křemíku do sloučeniny vede k tvorbě Mg_2Si precipitátů, které se vyznačují nízkou hustotou, vysokou tvrdostí, nízkým koeficientem tepelné roztažnosti a hlavně vysokou teplotou tání ($1085^{\circ}C$). Tyto slitiny obsahují dva typy intermetalik $Mg_{17}Al_{12}$ a Mg_2Si s velkou teplotní stabilitou, které jsou schopny zachycovat dislokace a blokovat hranice zrn a tím zvyšovat odolnost proti creepu. Mg_2Si má po pomalém ochlazení morfologii čínského písma a materiál má malou pevnost [2].

- Mg-Al-Ca

Alternativa slitin se vzácnými zeminami pro použití za vyšších teplot. Precipitační proces závisí na poměru Ca/Al. Při poměru kolem 0,8 se ve slitině vyskytují částice Mg_2Ca a Al_2Ca , oboje zvyšují tvrdost. Při menším poměru pouze částice Al_2Ca [2].

- Mg-Al-Sr

Stroncium má za úkol zlepšit creepové vlastnosti. Slitina AJ52 se vyznačuje nejlepší odolností proti creepu, slitina AJ62x má kromě dobrých creepových vlastností i výbornou slévateľnost [2].

- Slitiny s yttriem

Slitiny obsahují vzácné zeminy a yttrium, a jsou odolné proti creepu. Díky nulovému obsahu hliníku lze přidáním zirkonia zjemnit zrno [2].

- Slitiny se zinkem a vzácnými zeminami

Pro použití v automobilovém průmyslu v podobě plechů a plátů se střední pevností a velmi dobrou tažností [2].

- Slitiny obsahující zinek a měď

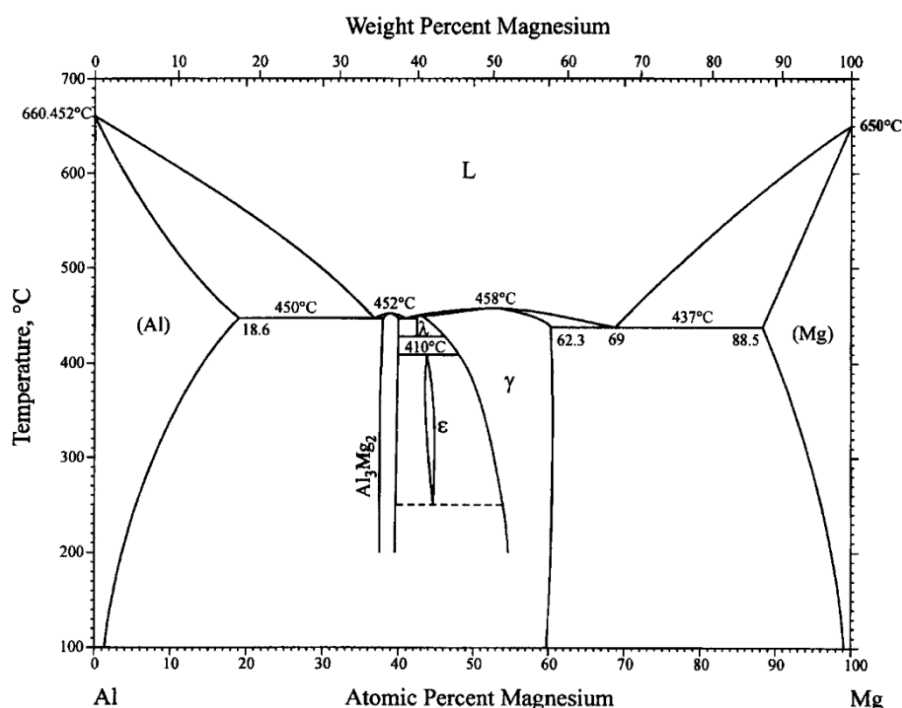
Kombinace zinku a mědi zajišťuje jemné zrnno, dobrou tažnost a slévateľnost a vysokoteplotní vlastnosti [2].

- Mg-Al-Zn

Nejpoužívanější slitiny, obsahující maximálně 12 hm. % Al a 3hm. % Zn. Při eutektické reakci (437°C) se tvoří δ fáze (substituční roztok Al v Mg) a intermetalická fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která je velmi křehká, proto slitiny s velkým obsahem eutektické fáze jsou jen omezeně použitelné. Komerční slitiny (AZ31, AZ61, AZ91) obsahují další legující prvek - zinek, který ve fázi beta tvoří masivní částice ze sloučeniny s ostrůvky substitučního tuhého roztoku. Ve slitině AZ91 zinek zvyšuje pevnost a zvyšuje tvorbu mikropórů [2].

Slitiny obsahující hliník a zinek tuhnou s jemným zrnem a jsou velmi dobře slévateľné. Dále vykazují minimální tendenci ke vzniku trhlin za tepla, která klesá s klesajícím obsahem zinku [11].

Mikrostruktura hořčikových slitin typu AZ je tvořena tuhým roztokem δ , intermetalickou fází γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) a vměstky na bázi Al-Mn (viz. binární diagram obr. 3.1). Fáze γ v malém množství působí jako galvanická katoda a korozi urychluje, při vyšším obsahu však může působit jako anodická bariéra a korozi zpomalovat [20].

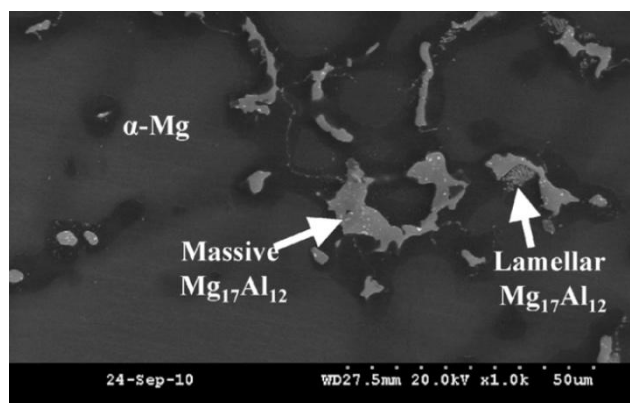


Obr. 3.1 Binární diagram Mg-Al [3] (Temperature-teplota, weight percent magnesium-hm. % hořčíku, atomic percent magnesium-at. % hořčíku)

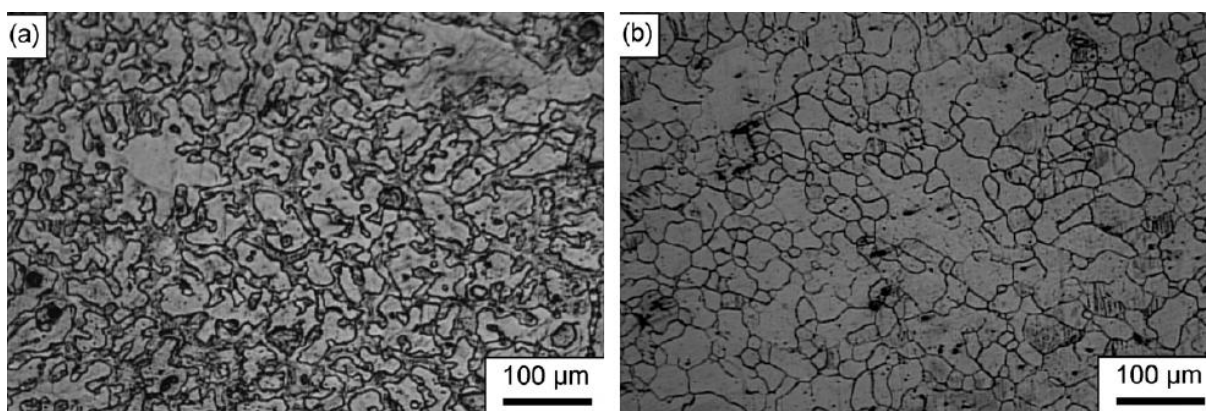
Slitina AZ61

Chemické složení: Mg–6,5Al–1Zn–0.3Mn (hm. %). Tato slitina vykazuje dobré plastické vlastnosti, je houževnatá a vhodná ke svařování. V důsledku nižšího obsahu hliníku obsahuje menší množství intermetalické fáze γ a má tak lepší mechanické vlastnosti (tažnost a lomovou houževnatost) než např. slitina AZ91. Výrobky z této slitiny jsou vhodné pro použití do 120°C [21].

Mikrostruktura je stejně jako u ostatních slitin typu AZ tvořena tuhým roztokem δ , intermetalickou fází γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), lamelárním eutektikem $\delta + \gamma$ a vměstky na bázi Al-Mn (obr. 3.2). Křehká fáze γ je vyloučena po hranicích zrn (obr.3.3 a) a pomocí rozpouštěcího žíhání je možné ji úplně nebo alespoň částečně rozpustit. Dalším efektem rozpouštěcího žíhání u této slitiny je snížení nerovnoměrného rozložení legujících prvků. Po ochlazení je struktura tvořena přesyceným tuhým roztokem, částicemi na bázi Al-Mn a zbytky nerozpuštěné fáze γ (obr. 3.3 b) [21].



Obr. 3.2 Mikrostruktura lité slitiny AZ61 [4] ($\alpha\text{-Mg}$ -matrice δ , Massive $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -intermetalická fáze $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Lamellar $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -lamelární eutektikum)

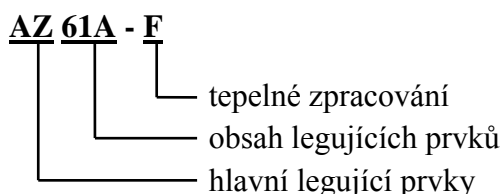


Obr. 3.3 Mikrostruktura slitiny AZ61 (a) v litém stavu (b) po tepelném zpracování [5]

Značení hořčíkových slitin

Značení hořčíkových slitin bylo přebráno z amerických norem ASTM (American Society for Testing and Materials). Tato metoda se skládá ze tří částí - první část obsahuje hlavní legující prvky, druhá jejich obsah v hmotnostních procentech (zaokrouhleno nahoru na celá čísla) a třetí písmeno, které rozlišuje slitiny se stejným označením, nebo slitiny které jsou ve vývoji. Další částí označení je stav materiálu (tepelné zpracování), který se uvádí za pomlčkou [1, 7].

Příklad značení:



Hlavní legující prvky:

| | | | | | |
|---|---------------|---|-----------|---|---------|
| A | hliník | K | zirkonium | S | křemík |
| C | měď | L | lithium | W | yttrium |
| E | vzácné zeminy | M | mangan | Z | zinek |
| H | thorium | Q | stříbro | | |

Stav materiálu a tepelné zpracování:

| | | | |
|---|-------------------------------------|---|--------------------------------------|
| F | bez tepelného zpracování | T | tepelné zpracování jiné než F, O a H |
| O | rekrytalizační žíhání (jen výkovky) | W | rozpuštěcí žíhání |
| H | deformační zpevnění | | |

Další rozdělení deformačního zpevnění:

| | |
|----|---|
| H1 | pouze deformační zpevnění |
| H2 | deformační zpevnění s částečným žíháním |
| H3 | deformační zpevnění se stabilizací |

Další rozdělení tepelného zpracování (písmeno T):

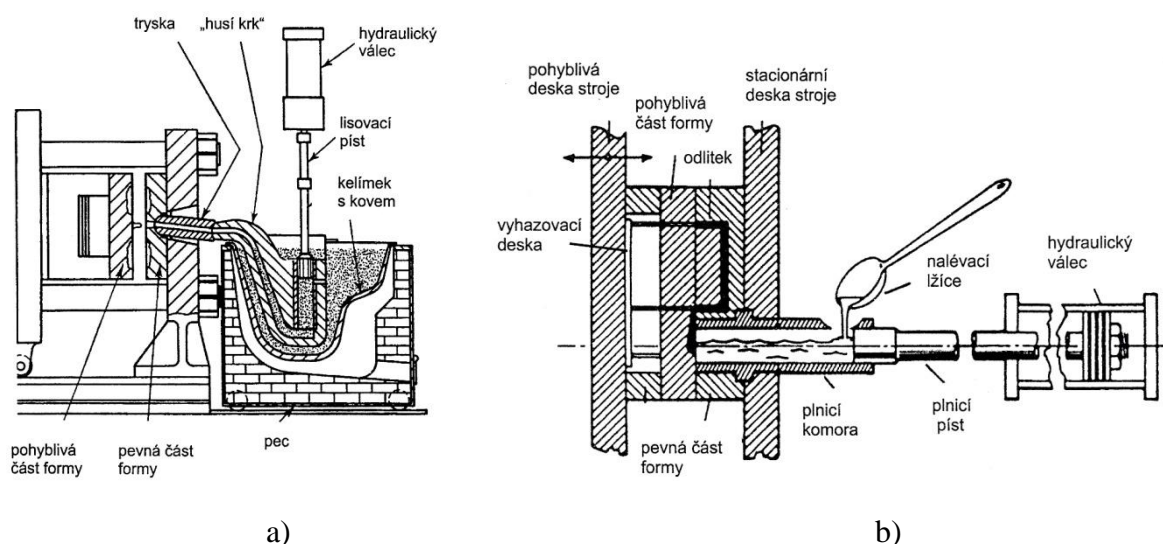
| | |
|-----|--|
| T1 | ochlazení a přirozené vystárnutí |
| T2 | žíhání (pouze pro odlitky) |
| T3 | rozpuštěcí žíhání a tváření za studena |
| T4 | rozpuštěcí žíhání |
| T5 | ochlazení a umělé vystárnutí |
| T6 | rozpuštěcí žíhání a umělé vystárnutí |
| T7 | rozpuštěcí žíhání a stabilizace |
| T8 | rozpuštěcí žíhání, tváření za studena a umělé vystárnutí |
| T9 | rozpuštěcí žíhání, umělé vystárnutí a tváření za studena |
| T10 | ochlazení, umělé vystárnutí a tváření za studena |

3.1.3 Technologie výroby hořčíkových slitin

Pro výrobu je možno použít téměř všechny konvenční metody gravitačního a tlakového lití. Mezi tyto metody patří lití do pískových forem, do skořepin, nebo do trvalých forem. Výběr technologie záleží na požadovaném tvaru, použití a mechanických vlastnostech odlévaných součástí [1].

Tlakové lití

Díky dobré slévateľnosti se touto metodou vyrábí většina výrobků různých tvarů, s vysokou přesností, vysokým stupněm produktivity a kvalitním povrchem. Důsledkem vysoké rychlosti ochlazování dochází k uzavírání plynu (póry), takže odlitky nejsou vhodné ke svařování a tepelnému zpracování. Metoda lití pod tlakem se hodí pro tenkostěnné díly jako kryty nebo těla elektronických zařízení. Stroje pro tlakové lití (obr. 3.4) se dělí na dva základní typy, se studenou (a) a s teplou komorou (b) [2, 7, 8].



Obr. 3.4 Stroje pro tlakové lití (a) se studenou (b) s teplou komorou [8]

Volné a nízkotlaké lití

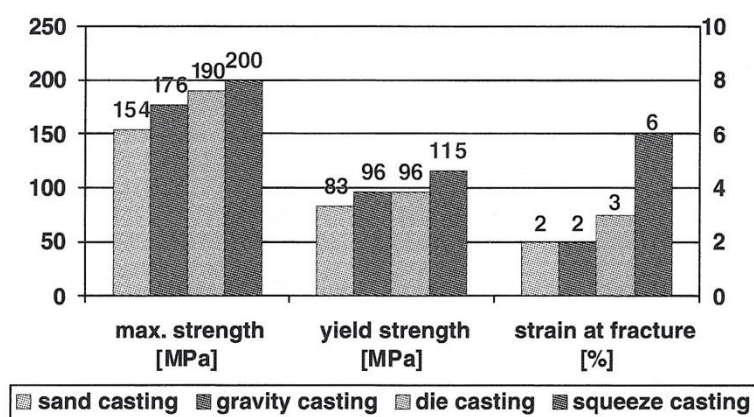
Tato metoda je vhodná pro všechny hmotnostní kategorie odlitků a používá se především pro kusovou a malosériovou výrobu. Problémem je velký sklon k oxidaci tekutého kovu, ten se řeší vhodným provedením vtokových systémů forem tak, aby bylo zajištěno co nejklidnější plnění a aby byl kov celou dobu chráněn proti kontaktu s atmosférou [8].

Tváření

Hořčíkové slitiny mají převážně hexagonální krystalovou mřížku s nejtěsnějším uspořádáním. Kvůli jejich snížené tvárnosti za studena a tvořením dvojčat musí být procesy zpracování (válcování, protlačování, kování) prováděny za vyšších teplot (nad 350°C). Při těchto procesech je prvně zpracováván horký odlitek a poté následuje mechanické zpracování za snížené teploty [2, 7].

Metoda squeeze casting

Metoda známá jako “liquid metal forging, extrusion casting a pressure crystallization“ je proces, při kterém roztavený kov za působení tlaku tuhne v kovové formě. Aplikovaný tlak v rozmezí 70 a 100 MPa je řádově několikrát vyšší než u tlakového lití. Vysoký tlak zajišťuje snížení pórovitosti odlitku a zamezení vzniku mezery mezi odlitkem a formou a tím se zvyšuje intenzita přestupu tepla. Touto metodou vzniká materiál s jemným zrnem, lepšími mechanickými vlastnostmi, homogennější strukturou, vyšší přesností a možností svařování. Na obr. 3.5 je porovnání mechanických vlastností slitiny AZ91 po rozpouštěcí žíhání a umělém vystárnutí, vyrobené metodou lití do písku, gravitačního lití, lití pod tlakem a squeeze castingu [8-10].

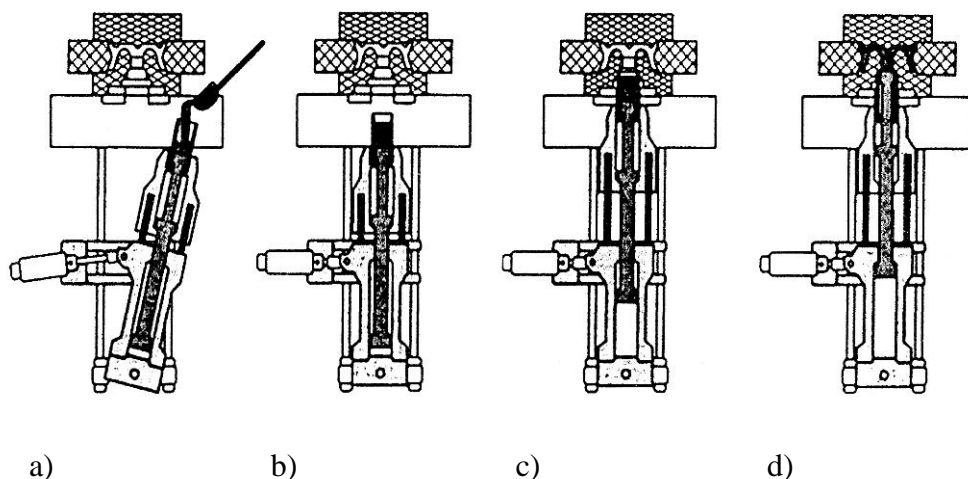


Obr. 3.5 Porovnání mechanických vlastností slitiny AZ91 [7] (max. strength-pevnost, yield strength-mez kluzu, strain at fracture-tažnost)

Nepřímá metoda squeeze castingu (obr. 3.6)

Roztavený kov se dává do komory lisu (a), umístěné pod kovovou formou (válec s komorou je obvykle výklopný). Po naplnění se válec vrátí do pracovní polohy (b), spojí se s formou (c) a kov se velkými zářezy malou rychlostí (0,5 m/s) vtlačuje do formy (d). Rychlost proudění je malá aby kov proudil laminárně a nedocházelo k jeho víření a oxidaci. Po celou dobu tuhnutí jsou teplota a tlak neustále kontrolovány, aby tlak v dutině byl během a po skončení tuhnutí téměř konstantní. Touto metodou je možno snížit potřebu polotovarů a produkovat tak přímo hotové výrobky [7, 8, 10].

Nevýhodou nepřímé metody je potřeba velkého vtokového systému, což odebírá spoustu materiálu. Tento nálietek lze ale využít jako místo pro soustředění pórů a staženin. [7]

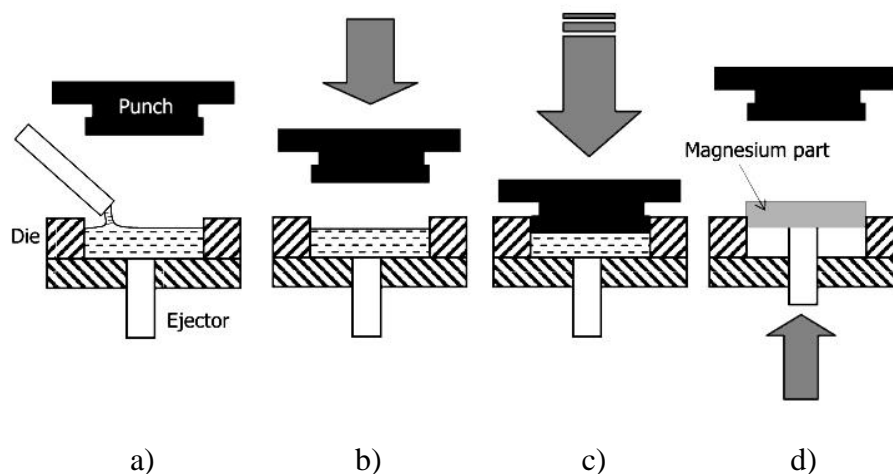


Obr. 3.6 Nepřímá metoda squeeze castingu [8]

Přímá metoda squeeze castingu (obr. 3.7)

Přímá metoda squeeze castingu (také označovaná jako „liquid metal forging“ - kování tekutého kovu) spočívá v nalití přesně odměřeného kovu přímo do spodní části kovové formy (a) a přitlačení horní části (b,c). Tlak se nechá působit po celou dobu tuhnutí a poté se odlitek vytlačí ven pomocí vyhazovačů (d). Na rozdíl od nepřímé metody zde není potřeba vtoková soustava a proces je tak jednodušší a levnější [8, 10].

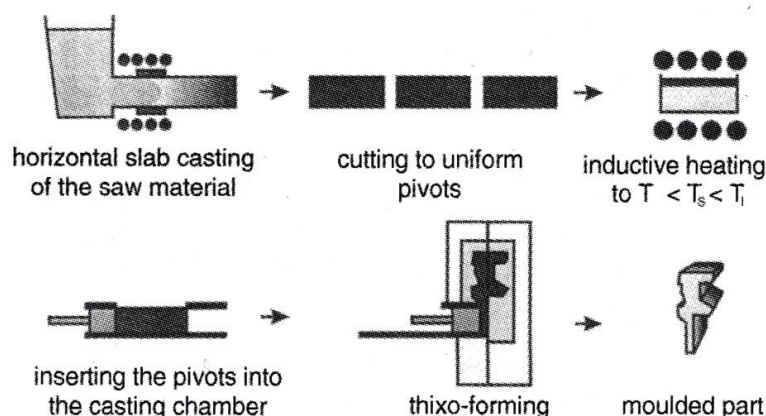
Nevýhodou přímé metody je potřeba přesného množství roztaveného kovu, což může ovlivnit konečný tvar součásti.



Obr. 3.7 Přímá metoda squeeze castingu [12] (die-forma, punch-horní část formy, ejector-vyhazovač, magnesium part-hotová součást)

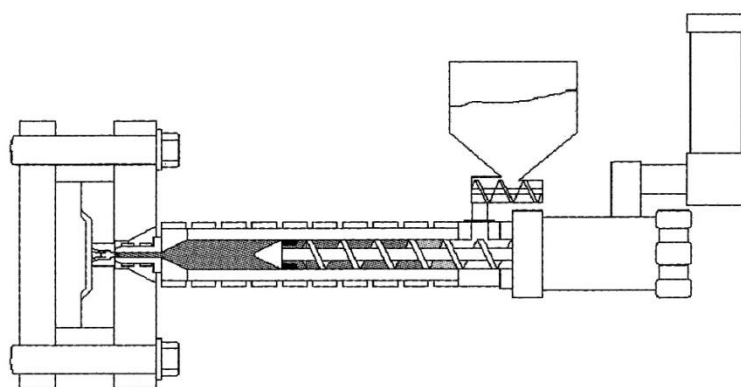
Pro výrobu součástí z hořčíkových slitin se v praxi začínají uplatňovat nové metody, jako jsou **thixocasting**, **thixomolding** a **rheocasting**:

Metoda **thixocasting** (lisování v polotuhém stavu, obr. 3.8), kde principem je ohřev tělesa na teplotu mezi solidem a likvidem a vtlačení do dutiny kovové formy. Součásti vyrobené touto metodou se vyznačují nízkým obsahem plynů, jemnou stejnoměrnou strukturou, velmi malým výskytem mikrostaženin a celkově velmi dobrými mechanickými vlastnostmi [8].



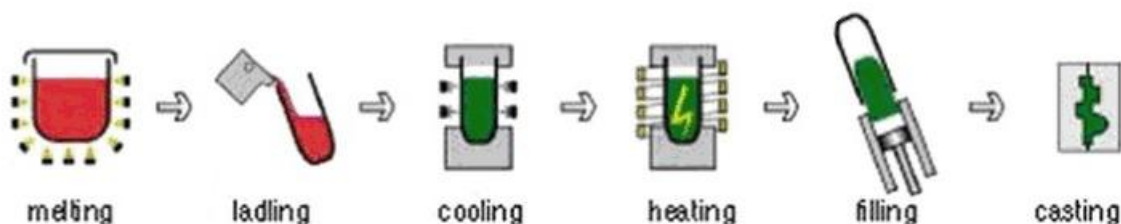
Obr. 3.8 Metoda thixocasting [7] (horizontal slab casting of the saw material-horizontální lití materiálu, cutting to uniform pivots-řezání na stejnoměrné polotovary, inductive heating to $T < T_s < T_l$ -indukční ohřev na teplotu mezi solidem a likvidem, inserting the pivots into the casting chamber-vložení polotovaru do formy, thixo-forming-vlastní proces thixocastingu, moulded part-vyrobený díl)

Princip **thixomoldingu** (obr. 3.9) je podobný jako u vstřikování plasů. Materiál je v podobě granulí nasypán do zásobníku, kde je zahříván pod teplotu likvidu a šnekem přemísťován do formy [12].



Obr. 3.9 Metoda thixomoulding [7]

Rheocasting (obr. 3.10) je odlévání polotuhé břečky o teplotě mezi solidem a likvidem. Na rozdíl od thixomoldingu je výchozí materiál roztavený kov a není tak potřeba jeho předchozí úprava (granulování, apod.) [12].



Obr. 3.10 Metoda rheocasting [7] (melting-roztavení, ladling-nalévání do formy, cooling-chlazení, heating-zahřívání, filling-plnění do formy, casting-odlívání)

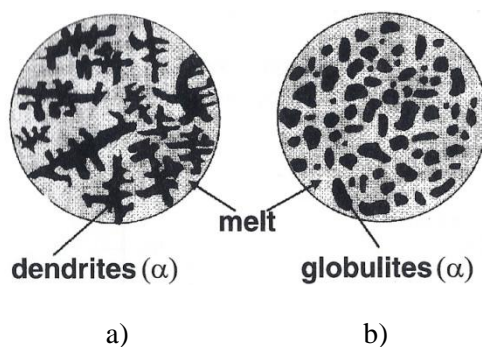
Vliv výroby na mechanické vlastnosti

Součásti vyrobené odléváním (volným, tlakovým) vykazují velkou porozitu a tedy i horší mechanické vlastnosti. Z tohoto důvodu mají omezené použití pro konstrukce, tlakové nádoby a kritické bezpečnostní součásti. Nové metody výroby uvedené v této kapitole umožňují výrobu součástí s vysokou kvalitou, homogenní strukturou a nízkou až nulovou porozitou. V tab. 3.1 je porovnání objemu plynu na 100g materiálu po výrobě nízkotlakým litím, litím pod tlakem, do pískových forem a metodou squeeze casting. Nejlépe je na tom materiál vyrobený nepřímým squeeze castingem s objemem plynu přibližně 1 cm³ na 100g a nejhůře materiál vyrobený litím pod tlakem s až 40 cm³ na 100g [7, 13].

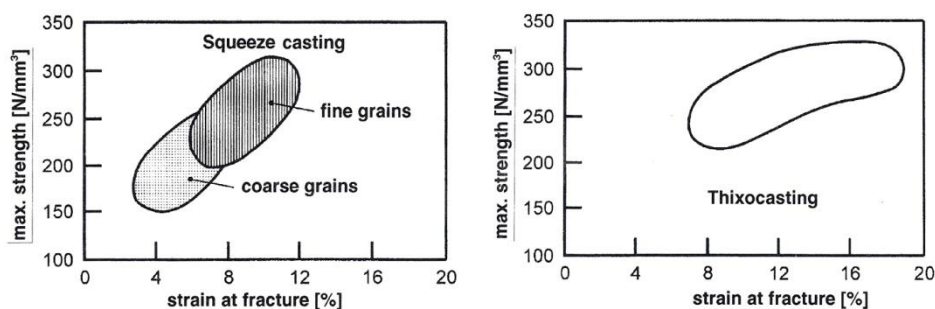
Tab. 3.1 Porovnání objemu plynu v materiálu po výrobě různými metodami [7]

| Metoda lití | Objem plynu v materiálu [cm ³ /100g] |
|-----------------------------|---|
| nízkotlaké lití | 1-5 |
| lití pod tlakem (konvenční) | 10-40 |
| lití pod tlakem (ve vakuu) | <3,5 |
| lití do pískových forem | 1,8-12 |
| přímý Squeeze casting | 1,2-3,5 |
| nepřímý Squeeze casting | 0,6-1,2 |

Na obr. 3.11 můžeme pozorovat mikrostrukturu AZ slitin s dendrity (a), které jsou typické pro odlévané materiály a s globulární strukturou (b), vznikající lisováním v polotuhém stavu za působení vnitřního napětí v materiálu. Zatímco na obr. 3.12 je porovnání pevnosti slitiny AZ91 vyrobené metodou squeeze casting a thixocasting po tepelném zpracování T4 (rozpouštěcí žíhání). Metodou thixocasting lze dosáhnout nejlepších pevnostních vlastností, po ní následuje metoda squeeze casting s jemným a s hrubým zrnem [7].



Obr. 3.11 Mikrostruktura slitin AZ [7]
(dendrites-dendrity, globulites-globule, melt-tavenina)



Obr. 3.12 Porovnání pevnosti slitiny AZ91 vyrobené metodou squeeze casting a thixocasting [7]
(max. strenght-maximální pevnost, strain at fracture-tažnost, fine grains-jemé zrno, coarse grains-hrubé zrno)

Tepelné zpracování hořčíkových slitin

Většinou se provádí v elektrických komorových pecích s automatickou regulací teploty a nuceným oběhem atmosféry. Jako ochranná atmosféra se používá vzduch s 0,7 hm. % až 1 hm. % oxidu siřičitého. Ohřev lze provádět i v taveninách solí - směs dvojchromanu sodného a draselného. Vzhledem k pomalým difuzním pochodům jsou nutné dlouhé výdrže na teplotách (až 16 h) [6].

Rozpouštěcí (homogenizační) žihání - sníží nerovnovážné rozdělení přísadových prvků, tím se zvýší pevnost a tvárnost odlitků. Materiál je v litém stavu křehký, protože obsahuje velké množství eutektických částic sloučeniny Mg_4Al_3 na hranicích zrn tuhého roztoku δ . Po ochlazení z teploty rozpouštěcího žihání je struktura tvořena homogenním tuhým roztokem δ a malým množstvím nerozpuštěných minoritních fází. Rozpouštěcí žihání probíhá při teplotách mezi 380 až 420°C, výdrž na teplotě je 15 až 30 hodin [6].

Žihání na snížení vnitřního pnutí - provádí se po operacích které vznik vnitřních pnutí vyvolávají (tváření). Ohřev se provádí na teploty mezi 235 až 290°C [6].

Rekrystalizační žihání - většina slitin hořčíku lze tvářet jen za tepla, proto má menší význam. Proces probíhá při teplotě 250 až 350°C, při vyšších teplotách dochází k hrubnutí zrna a zhoršení mechanických vlastností [6].

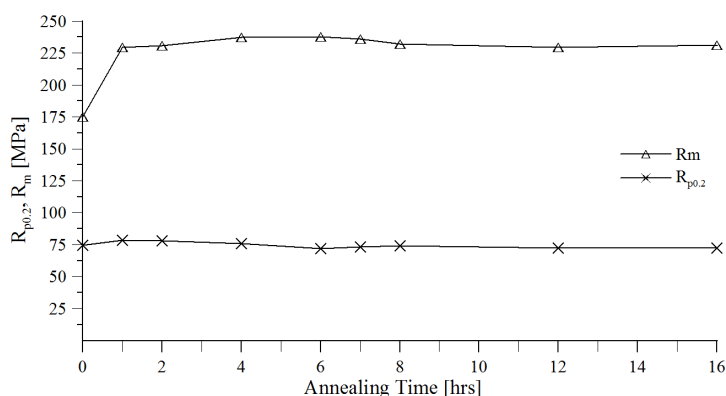
Vytvrzování - proces rozpouštěcího ohřevu (žihání) při 380°C po dobu 10 hodin a následného umělého stárnutí. Ochlazování probíhá na vzduchu, nebo v horké vodě [6].

Vliv tepelného zpracování na vlastnosti hořčíkových slitin

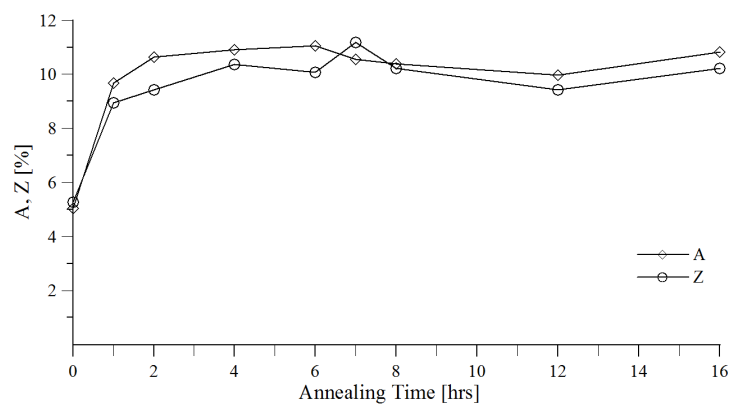
Během stárnutí hliník difunduje na hranice zrn a vytváří fázi γ ($Mg_{17}Al_{12}$), přičemž se jeho koncentrace v matici snižuje. Tepelné zpracování výrazně ovlivňuje velikost, množství a rozložení γ fáze, což má vliv na mechanické vlastnosti odolnost proti korozi [11].

Na slitině AZ61 bylo provedeno rozpouštěcí žihání na teplotě 380°C s odstupňovanou dobou výdrže 1 až 16 hod.

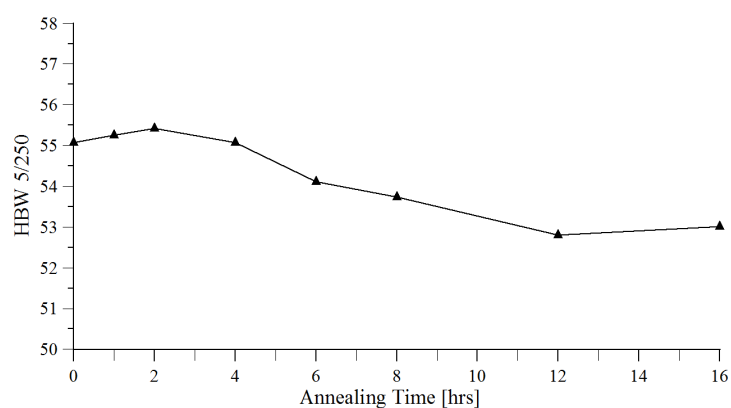
Z grafických závislostí na obr. 3.13, 3.14 a 3.15 je zřejmé, že se zvyšující se dobou výdrže na teplotě zůstávají pevnostní a deformační charakteristiky téměř konstantní, zatímco tvrdost při době výdrže 1 až 8 hod klesá výrazně klesá [20].



Obr. 3.13 Vliv doby výdrže na napětové charakteristiky slitiny AZ61 [20]
(annealing time-doba výdrže)



Obr. 3.14 Vliv doby výdrže na deformační charakteristiky slitiny AZ61 [20] (annealing time-doba výdrže)



Obr. 3.15 Vliv doby výdrže na tvrdost slitiny AZ61 [20] (annealing time-doba výdrže)

3.2 Charakteristika koroze hořčíkových slitin

3.2.1 Koroze hořčíkových slitin

Vliv prostředí na korozi hořčíkových slitin

V čisté vodě se na povrchu součásti tvoří ochranná (pasivační) vrstva oxidů nebo hydroxidů. Tato vrstva není stabilní ve vodném roztoku s $\text{pH} < 10$, protože v této vrstvě vznikají napětí, které způsobují trhliny. Jakmile se ochranná vrstva poruší, začíná proces koroze, při které uvolněný vodík způsobuje oddělení pasivační vrstvy od základního materiálu. Když má roztok $\text{pH} > 10,5$, tvoří se stabilní vrstva hydroxidu hořečnatého $\text{Mg}(\text{OH})_2$, která trhliny uzavírá. U slitin obsahujících hliník se ochranná vrstva skládá z kombinace MgO a Al_2O_3 nebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ [7, 10].

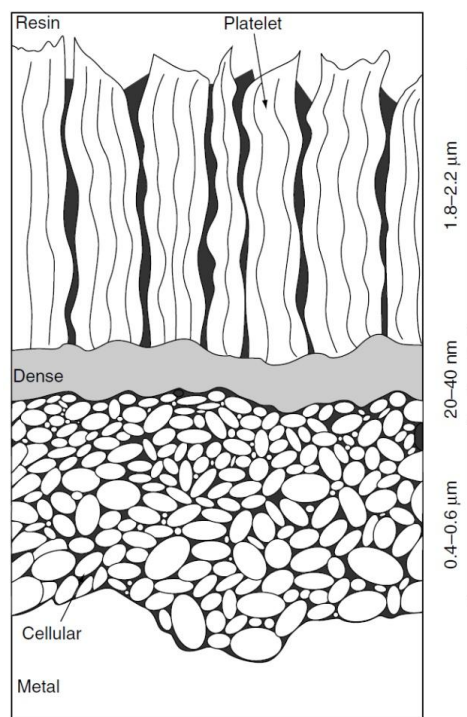
Ve **vodných roztocích** obsahujících chloridové, sulfidické nebo karbonátové ionty se pasivační vrstva rozpadá a hořčík je tak napadán po celém povrchu rovnoměrně. Je tomu tak například v prostředí výfukových plynů, kyselých dešťů, soli, atd [7].

Na obr. 3.16 je vidět vrstva oxidů vytvořená ponořením hořčíku do destilované vody po dobu 48 hodin. Skládá se z vnitřní buněčné vrstvy, celistvé střední vrstvy a venkovní vrstvy s deskovou morfologií. Vnitřní a střední vrstva je podobná jako u pasivační vrstvy vytvořené na vzduchu [11].

V prostředí **vzduchu** se na povrchu hořčíku již během 10 sekund vytvoří amorfni, dehydrovaná pasivační vrstva o tloušťce přibližně 2 nm která neustále narůstá. Koroze se objeví teprve v případě porušení této vrstvy. Odolnost proti korozi klesá s rostoucí relativní vlhkostí prostředí - při 9,5% vlhkosti se žádná koroze neobjeví, při 30% je již lehce znatelná a při 80% je slitina značně napadána [11].

Malé množství rozpuštěné **soli** ve vodném prostředí může způsobit lokální porušení ochranné vrstvy a následnou korozi povrchu. Ve 4% roztoku NaCl je ztráta materiálu v důsledku koroze $0,3 \text{ mg/cm}^2$ za den [11].

Teplota prostředí má také vliv na korozi hořčíkových slitin, protože výrazně ovlivňuje rychlost difuze a fyzikálně-chemické vlastnosti povrchu. Např. hořčíkové slitiny typu AZ bývají v čisté vodě o teplotě 100°C napadány korozi v tloušťce přibližně 0,25-0,5 mm za rok. Nad 150°C je korozní napadení u všech slitin nadměrné [11].

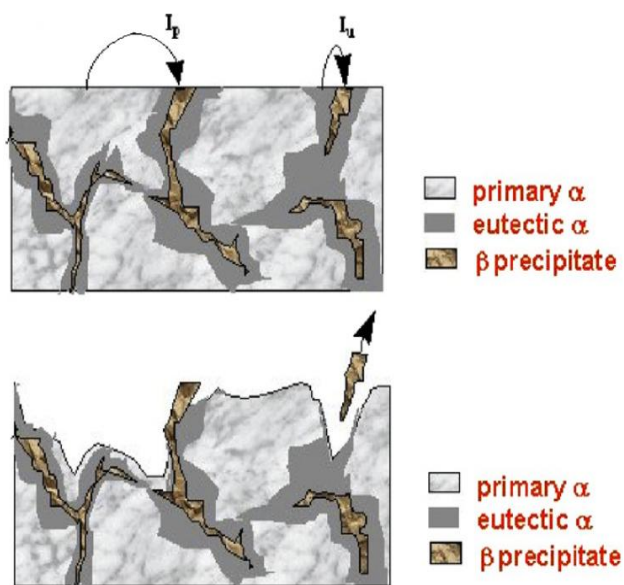


Obr. 3.16 Vrstva oxidů na povrchu součásti [11] (metal-základní kov, cellular-buněčná vrstva, dense-celistvá vrstva, platelet-desky,

3.2.2 Koroze hořčíkových slitin typu AZ

Korozní chování litých hořčíkových slitin závisí zejména na přítomnosti intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), přísadových prvků přítomných ve struktuře a na prostředí, kterému jsou slitiny vystaveny. Koroze se projevuje v důsledku vzniku galvanického článku mezi fází γ , působící jako katoda a zrna materiálu, která jsou polarizovaná anodicky.

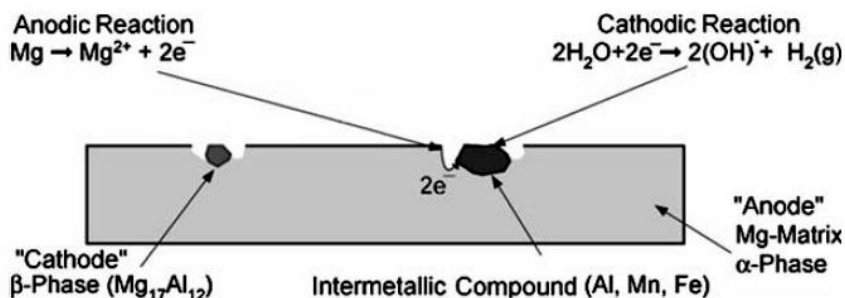
Fáze γ je více ušlechtilá než matrice a má tedy lepší korozní odolnost při vystavení koroznímu prostředí. Na obr. 3.17 je vidět, že zrna matrice δ se v důsledku koroze rozpouští, zatímco fáze γ korozi odolává. [16, 17, 18, 19].



Obr. 3.17 Schéma galvanické koroze AZ slitin [23]
(primary α -matrice δ , eutectic α -eutektikum, β precipitate-intermetalická fáze γ)

Galvanická koroze hořčíkových slitin může být nadměrná u slitin obsahujících těžké kovy, jako železo, měď nebo nikl. Je snadou použitím vhodných technologií a přísadových prvků snížit galvanický potenciál a tím zvýšit korozní odolnost slitin. Proto byly vyvinuty HP slitiny (high purity) s minimálním obsahem těchto těžkých kovů. HP slitiny je dále možno chránit proti korozi různými povrchovými úpravami, nebo ochrannými vrstvami [7, 10, 11].

Obr. 3.18 zobrazuje vznik galvanických článků mezi některými fázemi hořčíkových slitin typu AZ - mezi intermetalickou fází γ a matricí a mezi částicemi přísadových prvků a matricí. Fáze γ a přísadové prvky působí jako katoda, zatímco matrice jako anoda. Dále jsou v tomto obrázku uvedeny chemické reakce, které probíhají při procesu galvanické koroze [11].



Obr. 3.18 Schéma vzniku galvanických článků ve slitinách typu AZ [11]
(anodic reaction-anodická reakce, cathodic reaction-katodická reakce,
"Cathode" β -phase-katodická fáze γ , "Anode" Mg-Matrix α -Phase-anodická
matrice δ , intermetalic compound-intermetalická sloučenina)

Vliv přísadových prvků na korozní odolnost

Korozní chování hořčíku je ovlivněno přísadovými prvky které působí proti galvanickému procesu a vytváří povrchovou ochrannou vrstvu. Za účelem zvýšení korozní odolnosti byly vyvinuty slitiny obsahující yttrium, vzácné zeminy nebo zirkonium [7, 10].

Přidání **hliníku** do slitin Mg-Al má pozitivní vliv na korozní odolnost. Při obsahu nad 4 hm.% odolnost proti korozi rapidně roste, nad 9 hm.% však už jen velmi málo. Odolnost proti korozi je zajištěna přítomností intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která je vyloučena po hranicích zrn. Na hliník bohatá fáze γ má lepší korozní odolnost než samotný hořčík a může tedy působit jako korozní bariéra. Při obsahu nad 4 hm.% se na povrchu tvoří pasivační vrstva Al_2O_3 . Dalším důsledkem přidání hliníku je snížení tolerančního limitu pro železo [10, 11].

Mangan zvyšuje odolnost proti korozi již při obsahu 0,1 až 0,5 hm.%. Korozní odolnost je však také závislá na obsahu železa a na poměru obsahu železa a manganu. Slitina MgMn_2 je známá jako jedna z nejvíce odolných proti korozi v prostředí obsahujícím sůl [10, 11].

Prvky vzácných zemin bývají přidávány jako mishmetal (směsný kov) obsahující lanthan, neodým a praseodymium za účelem zvýšení korozní odolnosti. Ta je spojena se vznikem pasivních zón bohatých na uhlík po hranicích zrn [11].

Zinek zvyšuje ušlechtilost hořčíkových slitin a tím zlepšuje odolnost proti korozi. Obsah je limitován na 1 až 3%, při překročení je vliv na korozní odolnost negativní [11].

V závislosti na obsahu, formě a umístění může mít i **vápník** pozitivní vliv na odolnost proti korozi tím, že snižuje aktivitu hořčíku. Při zvyšování obsahu vápníku se ale začínají tvořit intermetalické částice $(\text{Mg}_2\text{Al})_2\text{Ca}$, které rychlost koroze zvyšují [11].

Železo, nikl a měď jsou ušlechtilými doprovodnými prvky, které se zvyšujícím obsahem způsobují urychlení korozního procesu. Tyto prvky podporují mikrogalvanickou korozi a při jejich obsahu mimo toleranční limity je koroze nadměrná [11].

3.2.3 Korozní odolnost slitin typu AZ

Slitiny Mg-Al-Zn bez dalších přídavných prvků mají ve vlhkém prostředí velmi malou odolnost proti korozi. Přidáním malého množství manganu (0,2%) se železo a jiné těžké kovy přemění na relativně neškodné intermetalické sloučeniny, z nichž některé jsou vyvázány již při tavení [11].

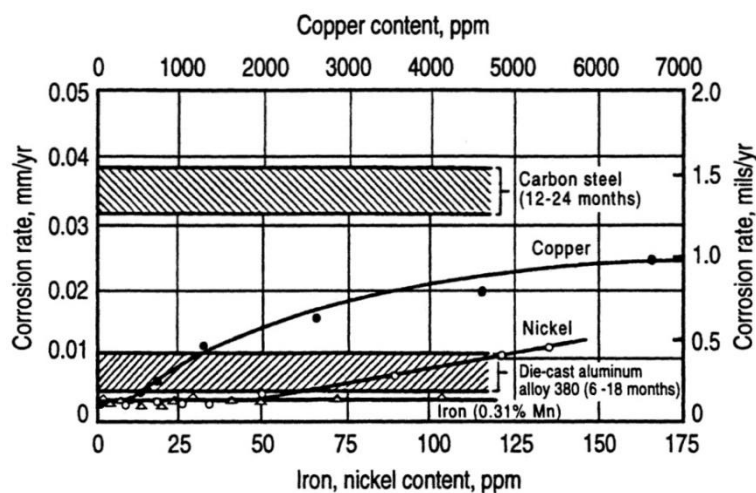
Hlavním přídavným prvkem u slitin typu AZ je hliník. U komerčních slitin se obsah hliníku běžně pohybuje okolo 6 hm.%, což zajistí dobrou pevnost, slévateľnost a především odolnost proti korozi ve slané vodě. Dalším důležitým prvkem je zinek, zajišťující dobrou tekutost, pevnost při pokojové teplotě a odbourání vlivu železa a niklu na korozi. Tyto slitiny mají uspokojivé vlastnosti při 95 až 120°C, při vyšších teplotách se vlastnosti zhoršují [11].

Kromě přidání přísadových prvků do slitiny má velký význam na korozní odolnost i vznik intermetalické fáze γ . Při rychlém ochlazení slitiny dochází k rozpadu této fáze a odolnost proti korozi narůstá. K rozpadu fáze γ dochází také při její řízené precipitaci [11].

Vliv mikrostruktury a chemického složení na korozní odolnost slitin typu AZ

Korozní proces ve slitinách hořčíku vzniká mezi matricí a intermetalickými částicemi, zejména více ušlechtilou intermetalickou fází γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), která má při správném množství a morfologii pozitivní vliv na odolnost proti korozi, jinak však působí jako katoda a korozi urychluje. Nepříznivý vliv na korozní odolnost mají již při malém limitním množství železo, kobalt, měď a nikl, z tohoto důvodu se do slitin přidává mangan, který působí proti těmto prvkům. Zvýšení tolerančního limitu obsahu železa, mědi a niklu je možné také přidáním 3% zinku. Hliník ve slitinách Mg-Al však působí opačně a limitní množství železa značně snižuje. Ve venkovním prostředí jsou slitiny hořčíku odolnější proti korozi když obsahují do 9% hliníku. Korozní odolnost slitin dále klesá při obsahu ceru nebo thoria [16, 17].

Na obr. 3.19 je zobrazen vliv obsahu mědi, železa a niklu na rychlost koroze odlévané slitiny AZ91 v prostředí vzduchu. Dále na tomto obrázku můžeme sledovat porovnání korozní rychlosti slitiny AZ91 s uhlíkovou ocelí a hliníkovou slitinou [16].



Obr. 3.19 Vliv obsahu Cu, Fe a Ni na rychlost koroze [16]
(copper content-obsah mědi, corrosion rate-rychlost koroze, iron,
nickel content-obsah železa a niklu, carbon steel-uhlíková ocel,
die-cast aluminium alloy-odlévaná hliníková slitina)

Vliv výroby a tepelného zpracování na korozní odolnost slitin typu AZ

Korozní odolnost hořčíkových slitin může být pozitivně ovlivněna metodami výroby, které zajistí jemnozrnnou strukturu bez pórů a možnost následného tepelného zpracování. Lití pod tlakem nabízí oproti gravitačnímu lití jemnější mikrostrukturu, více γ fáze zformované po hranicích zrn a tím i lepší korozní odolnost. Metodou výroby je také ovlivněna velikost a rozložení fáze, která vzniká důsledkem přidání přísadových prvků a působí jako katoda. Metoda výroby má mimo jiné vliv na toleranční obsah některých prvků, např. ve slitině AZ91 je tolerance niklu značně nižší pro gravitační lití než pro lití pod tlakem, tolerance železa však není nijak ovlivněna. U moderních metod výroby dále nedochází k víření materiálu, takže porozita i obsah nekovových vměstků jsou sníženy, a tím se korozní odolnost zvyšuje [8-11].

Odolnost proti korozi hořčíkových slitin může být dále zlepšena různými metodami tepelného zpracování, které ovlivňují vznik intermetalické fáze γ . V tab. 3.1 jsou porovnány rychlosti koroze slitiny AZ91 v litém stavu, po tepelném zpracování T6 (rozpuštěcí žíhání a umělé stárnutí) a T4 (rozpuštěcí žíhání) při zkouškách ponorem v 3,5% roztoku NaCl [11].

Tab. 3.1 Korozní rychlost slitiny AZ91 po tepelném zpracování [11]

| Stav / tepelné zpracování | Rychlost koroze [$\text{mg}/\text{cm}^2/\text{den}$] |
|---------------------------|--|
| litý stav | 10 |
| T4 | 11 |
| T6-vystárnuto na 120°C | 6 |
| T6-vystárnuto na 205°C | 1 |

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Experimentální materiál

Pro experimentální část této práce byla použita hořčíková slitina AZ61, vyrobená metodou Squeeze casting v ZFW GmbH v Clausthalu. Tlak při plnění formy byl 97 MPa, dotlačení a tuhnutí probíhalo pod tlakem 150 MPa. V tab. 4.1 je uvedeno chemické složení slitiny AZ61 změřené optickým emisním spektrometrem s doutnavým výbojem Spectramat GDS 750.

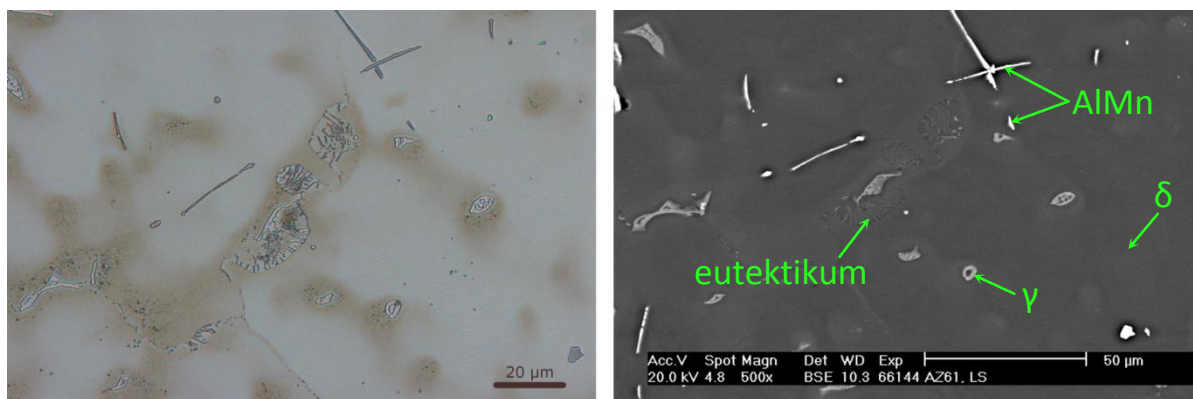
Tab. 4.1 Chemické složení slitiny AZ61

| prvek | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Ni | Zr | Be | * |
|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| hm% | 5,22 | 0,99 | 0,42 | 0,013 | 0,003 | 0,01 | 0,01 | 0,000 | <0,00 |

* - Sn, Cu, Pb

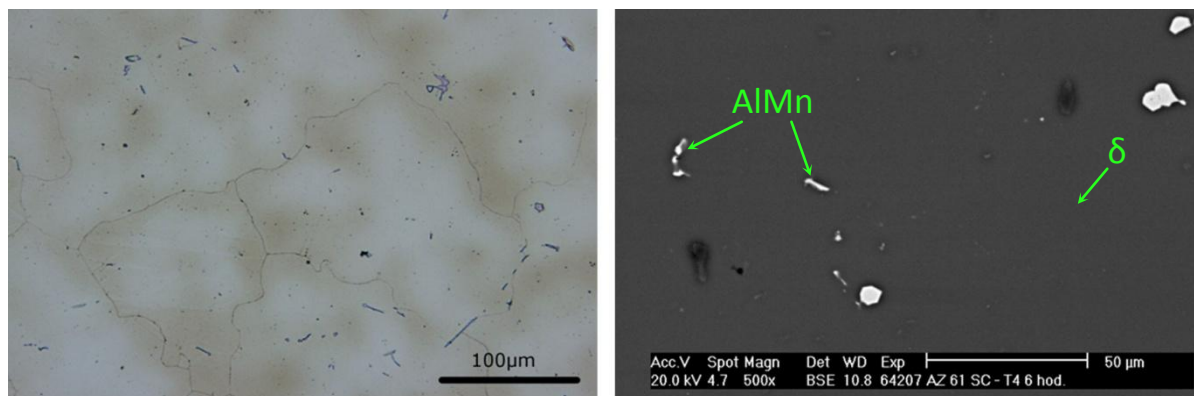
Vzorky pro metalografické hodnocení byly připraveny obvyklým způsobem - broušeny na brusném papíru a leštěny diamantovou pastou. Mikrostruktura byla hodnocena pomocí světelného mikroskopu Olympus PMG-30 s kamerou Olympus DP11.

Mikrostruktura slitiny AZ61, která je tvořena tuhým roztokem δ , intermetalickou fází γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), eutektikem $\delta + \gamma$ a částicemi na bázi Al-Mn (obr. 4.1).



Obr. 4.1 Mikrostruktura slitiny AZ61 v litém stavu (a) SM, (b) SEM

Slitina AZ61 byla tepelně zpracována rozpouštěcím žháním při teplotě 380°C s výdrží po dobu 6 hodin a následným ochlazením do vody. Metalografickou analýzou bylo zjištěno, že po proběhnutí rozpouštěcího žhání došlo k úplnému rozpuštění intermetalické fáze $Mg_{17}Al_{12}$, takže mikrostruktura je tvořena pouze tuhým roztokem δ a částicemi na bázi Al-Mn (obr. 4.2).



Obr. 4.2 Mikrostruktura slitiny AZ61 T4- 380°C/6 hod (a) SM, (b) SEM

4.2 Metodická část

Vzorky o rozměrech 20x30x3 mm byly broušeny na brusných papírech o zrnitosti 1200 zrn/palec². Korozní degradace proběhla v mlze neutrálního 5% roztoku chloridu sodného. Teplota roztoku byla $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a hodnota pH v rozmezí 6,5 a 7,2 dle ČSN EN ISO 9227 [24]. Zkušebním zařízením byla korozní komora typu DCTC 600 P od firmy Angeltoni. Umístění vzorků v komoře bylo podle požadavků výše uvedené normy (obr.4.3). Aby nedošlo k ovlivnění procesu koroze polohou vzorku, byly vzorky každých 24 otáčený a byla měněna jejich poloha.



Obr. 4.3 Rozmístění vzorků ve zkušební komoře

Odstranění korozních zplodin ze vzorků bylo provedeno dle ČSN ISO 8407 [25] ve směsi 100g oxidu chromového (CrO_3) a chromanu stříbrného (AgCrO_4), doplněno destilovanou vodou do 1000 ml. Proces probíhal při teplotě varu po dobu 1 minuty a byl dvakrát opakován. Referenční vzorky před vložením do korozní komory a po odstranění korozních zplodin byly zváženy na analytických váhách Sartorius s přesností na 1 mg. Korozní rychlost vzorků byla stanovena jako podíl úbytků hmotnosti a exponované plochy jednotlivých vzorků.

Vyhodnocení druhu koroze, tvaru a rozmístění korozního napadení materiálu bylo provedeno pomocí světelného mikroskopu Olympus PMG-30 dle ČSN 038137 [26].

4.3 Výsledky experimentů

U hořčíkové slitiny AZ61 bylo provedeno hodnocení korozní odolnosti a charakteru korozního napadení. Materiál byl hodnocen v litém stavu a po tepelném zpracování rozpouštěcím žiháním.

Na obr. 4.4 jsou vzorky ze slitiny AZ61 v litém stavu před odstraněním korozních zplodin (a) a po jejich odstranění (b). Na obr. 4.5 jsou tepelně zpracované vzorky rovněž před odstraněním korozních zplodin (a) a po jejich odstranění (b).



a)

b)

Obr. 4.4 Vzorky slitiny AZ61 v litém stavu
(a) před odstraněním (b) po odstranění
korozních zplodin



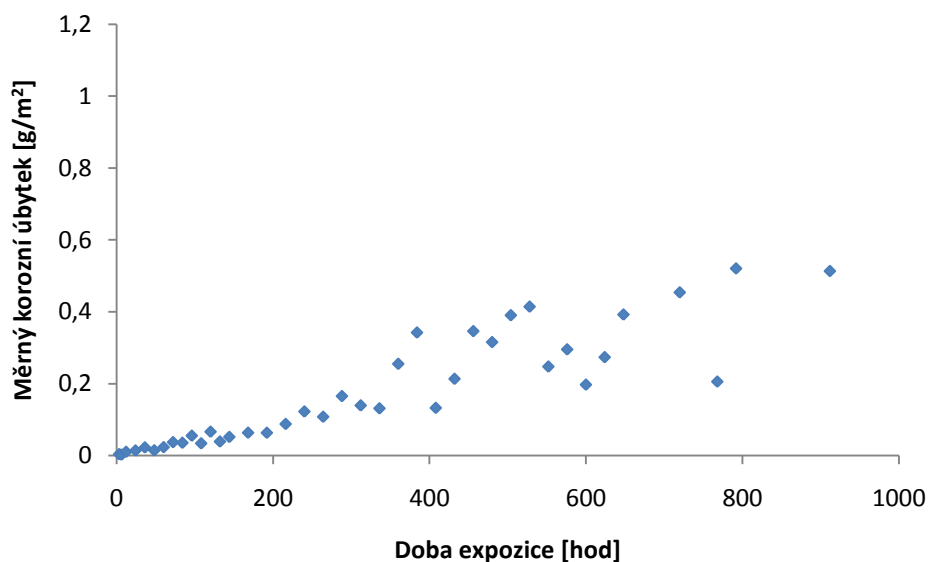
a)

b)

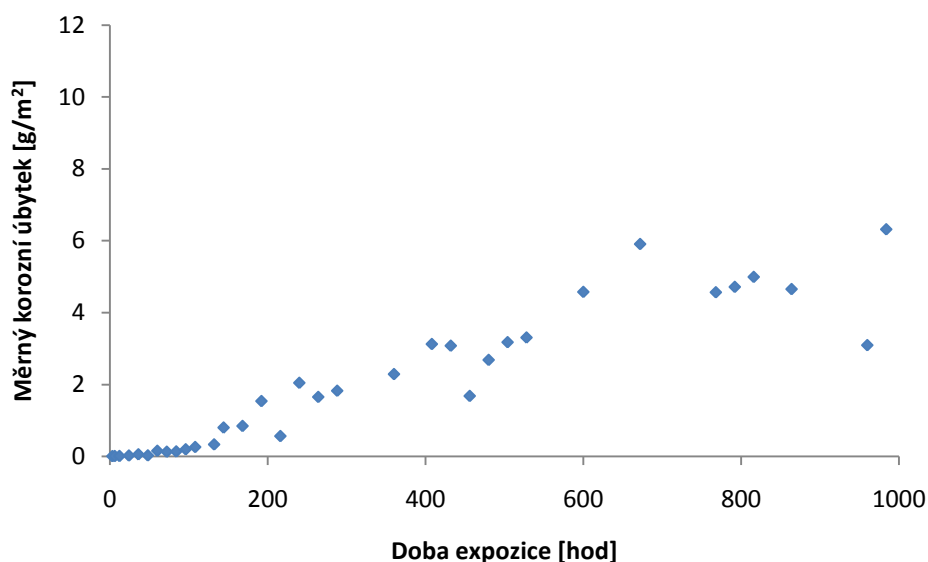
Obr. 4.5 Vzorky slitiny AZ61 po tepelném zpracování
(a) před odstraněním (b) po odstranění
korozních zplodin

4.3.1 Hodnocení měrného korozního úbytku a rychlosti koroze

Po provedení korozní zkoušky následovalo odstranění korozních zplodin a hodnocení měrného korozního úbytku na jednotlivých vzorcích. Z grafických závislostí na obr. 4.6 a 4.7 vyplývá, že měrný korozní úbytek se zvětšoval s rostoucí dobou expozice vzorků v korozní komoře. Zároveň byl úbytek větší u materiálu po tepelném zpracování než v litém stavu, a to až desetinásobně.



Obr. 4.6 Měrný korozní úbytek slitiny AZ61 v litém stavu v závislosti na době expozice

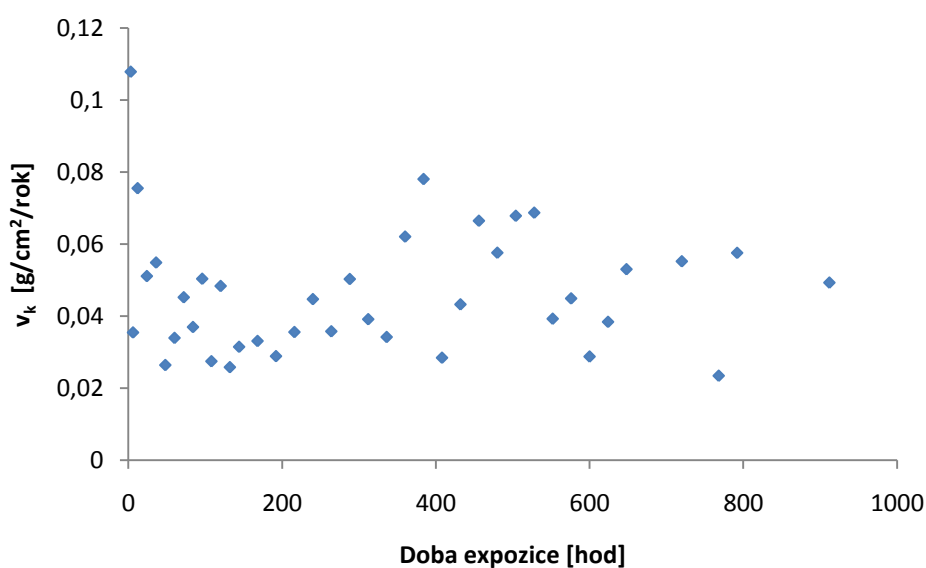


Obr. 4.7 Měrný korozní úbytek slitiny AZ61 po tepelném zpracování v závislosti na době expozice

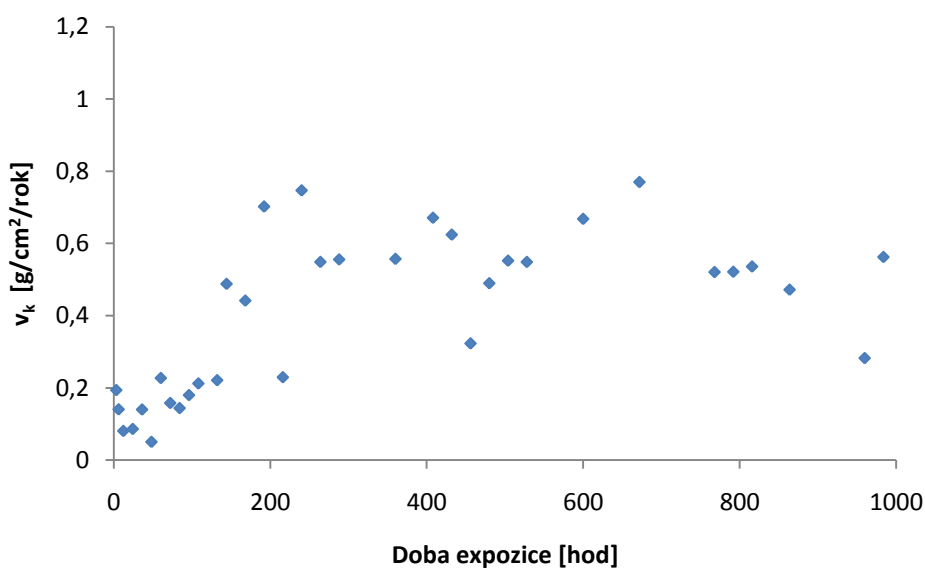
Na základě hmotnostních úbytků byla na vzorcích dále vypočítána rychlost koroze podle vzorce (4.1):

$$v_k = \frac{(m-m').8760}{S.t}, \quad (4.1), \text{ kde } m - \text{hmotnost vzorku, } m' - \text{hmotnost vzorku po korozní degradaci, } S - \text{exponovaný povrch vzorku, } t - \text{doba expozice.}$$

Z grafických závislostí obr. 4.8 a 4.9 je zřejmé, že pro materiál v litém stavu byla korozní rychlost konstantní s určitým rozptylem, zatímco u materiálu po tepelném zpracování došlo k jistému navýšení korozní rychlosti při přibližně 200 hod expozice, dále byla rychlost také přibližně konstantní. U vzorků z materiálu po tepelném zpracování je rychlost koroze vyšší než u vzorků v litém stavu, opět téměř desetinásobně. Velký rozptyl hodnot je způsoben heterogenitou litého materiálu.



Obr. 4.8 Korozní rychlost slitiny AZ61 v litém stavu v závislosti na době expozice

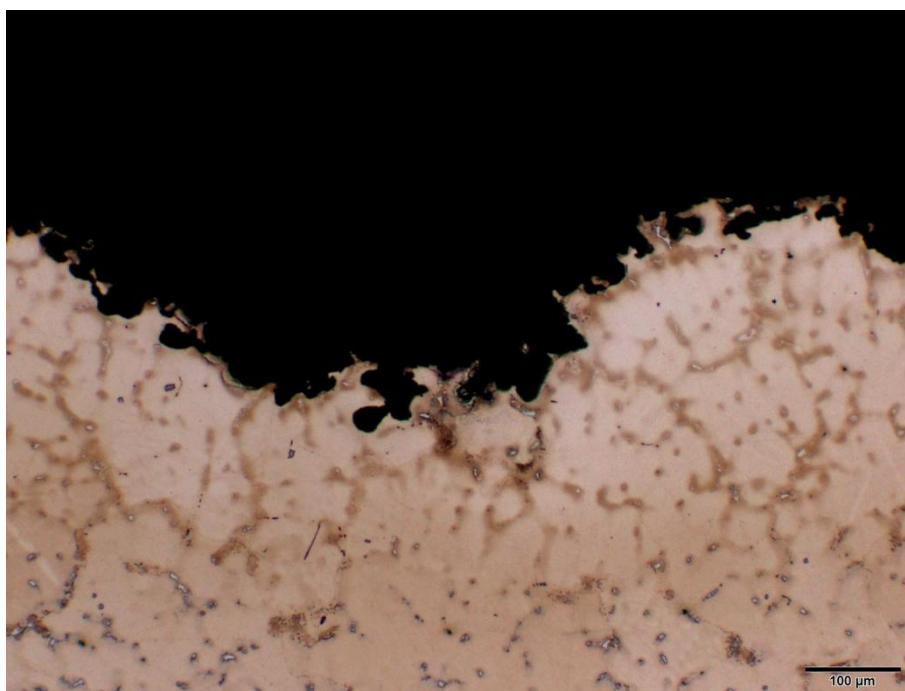


Obr. 4.9 Korozní rychlost slitiny AZ61 po tepelném zpracování v závislosti na době expozice

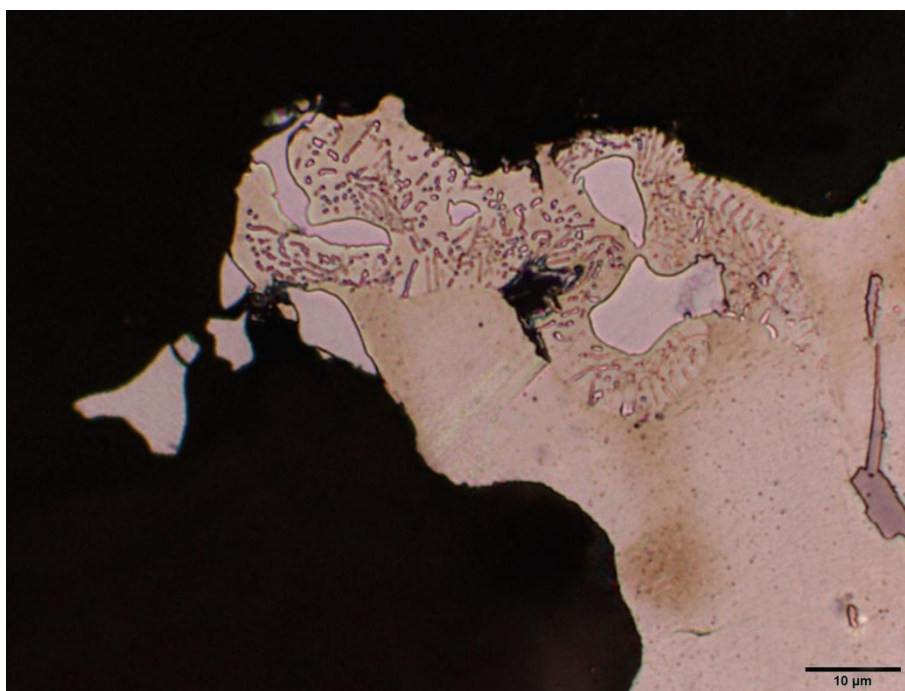
4.3.2 Hodnocení mechanismu koroze

Hodnocení mechanismu korozního napadení hořčíkové slitiny AZ61 bylo pozorováno pomocí světelného mikroskopu na naleptaných metalografických vzorcích.

U materiálu v litém stavu lze pozorovat, že postup koroze se zastavil na oblastech s vyšším obsahem hliníku (obr. 4.10), na oblastech s eutektikem a fází γ a na částicích AlMn (obr. 4.11).

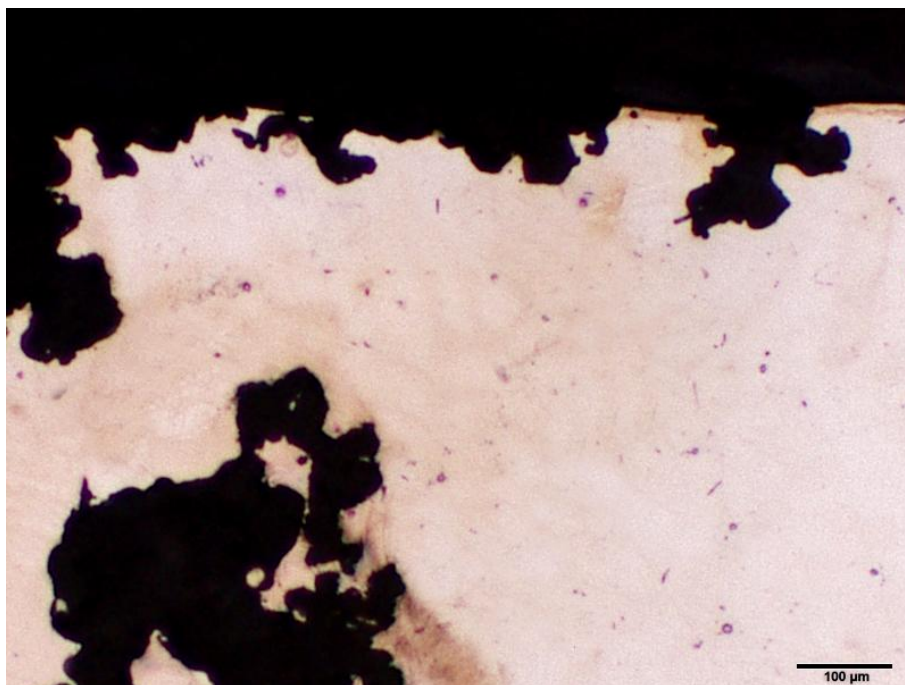


Obr. 4.10 Mikrostruktura slitiny AZ61 v litém stavu po expozici 264 hod, leptáno

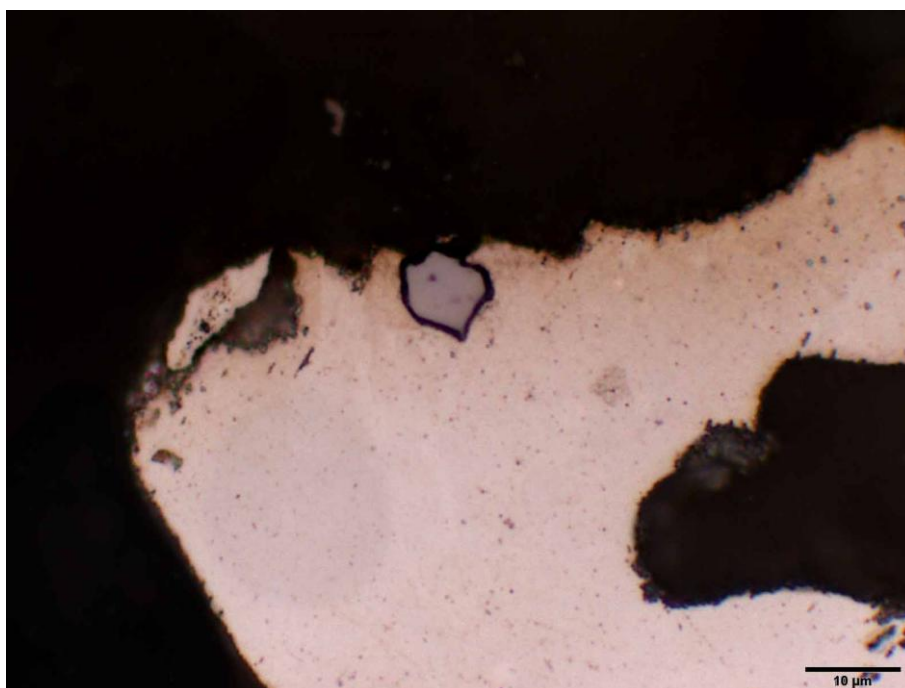


Obr. 4.11 Mikrostruktura slitiny AZ61 v litém stavu po expozici 912 hod, leptáno

V případě tepelně zpracované slitiny AZ61 došlo v důsledku rozpouštěcího žíhání k homogenizaci materiálu a rozpuštění intermetalické fáze γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), takže koroze nebyla ničím zpomalována (obr. 4.12). Na obr. 4.13 je vidět, že jen částice na bázi AlMn s vyšším potenciálem oproti matrici nejsou korozi napadány.



Obr. 4.12 Mikrostruktura slitiny AZ61 po tepelném zpracování po expozici 264 hod, leptáno



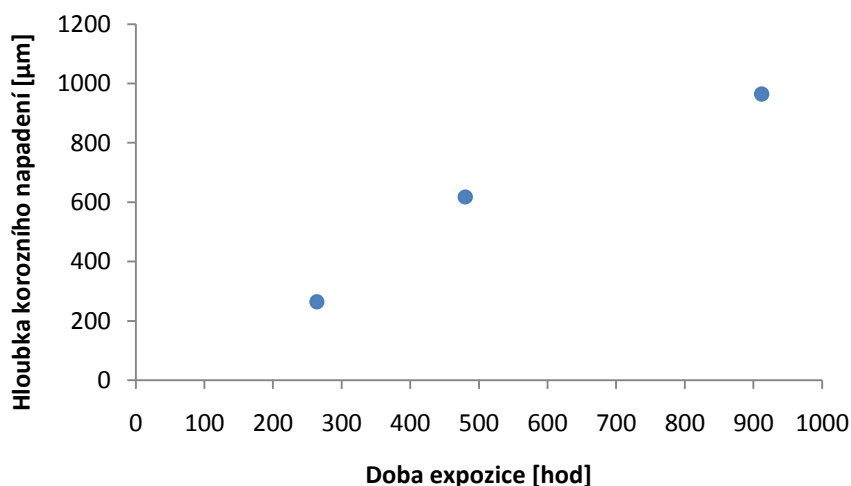
Obr. 4.13 Mikrostruktura slitiny AZ61 po tepelném zpracování po expozici 264 hod, leptáno

4.3.3 Hodnocení hloubky lokálního korozního napadení

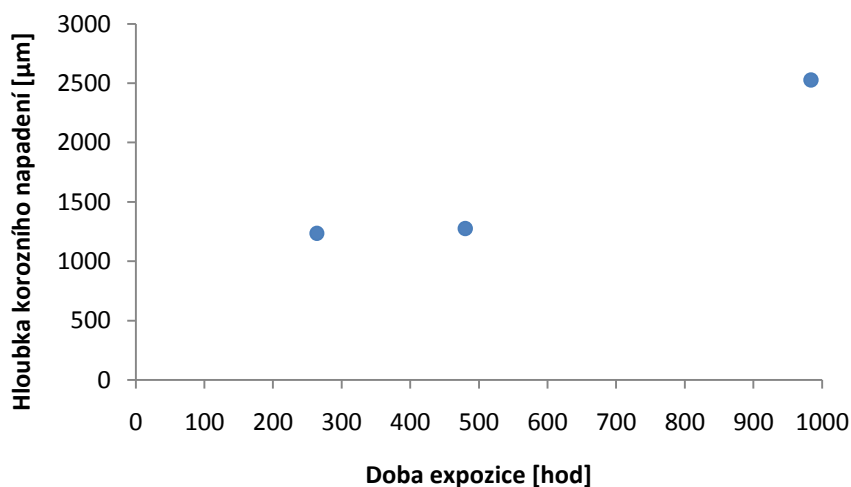
U vybraných vzorků byla dále pomocí světelného mikroskopu hodnocena hloubka lokálního korozního napadení. Jednotlivé hodnoty jsou v tab. 4.1, závislost hloubky napadení na době expozice vzorků v korozní komoře je graficky znázorněna na obr. 4.14 a 4.15. Hloubka lokálního korozního napadení se opět zvětšovala s rostoucí dobou expozice a byla větší u materiálu po tepelném zpracování než v litém stavu. Hloubka korozního napadení vzorků je dokumentována na obr. 4.16, 4.17 a 4.18 pro materiál v litém stavu a na obr. 4.19, 4.20 a 4.21 pro tepelně zpracovaný materiál.

Tab. 4.1 Hloubka lokálního korozního napadení

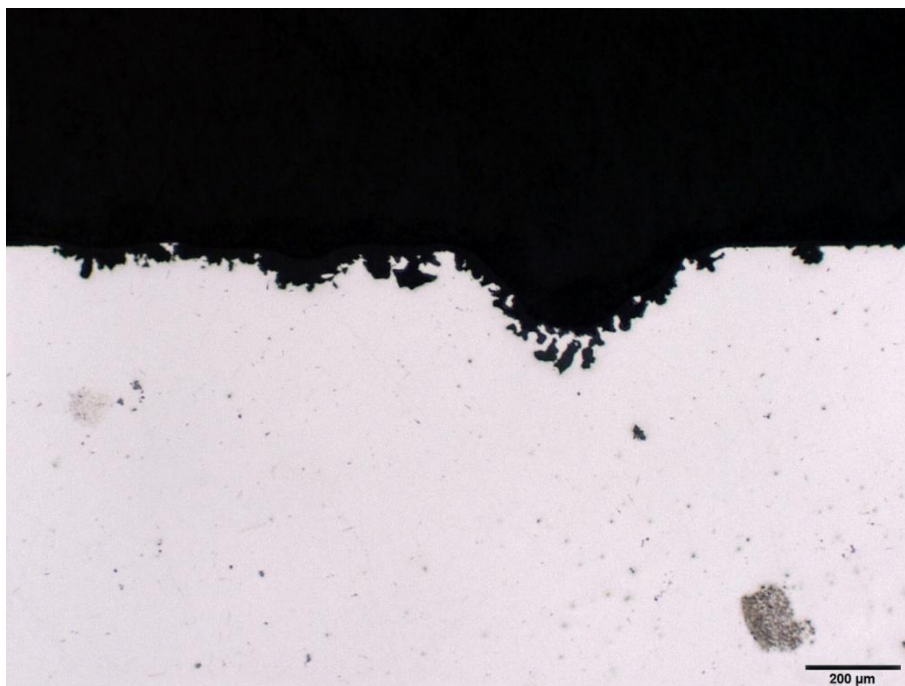
| | Litý stav | | | Po tepelném zpracování | | |
|------------------------------------|-----------|-------|-------|------------------------|--------|------|
| Doba expozice [hod] | 264 | 480 | 912 | 264 | 480 | 984 |
| Hloubka napadení [μm] | 264,7 | 617,6 | 964,2 | 1236,4 | 1276,4 | 2527 |



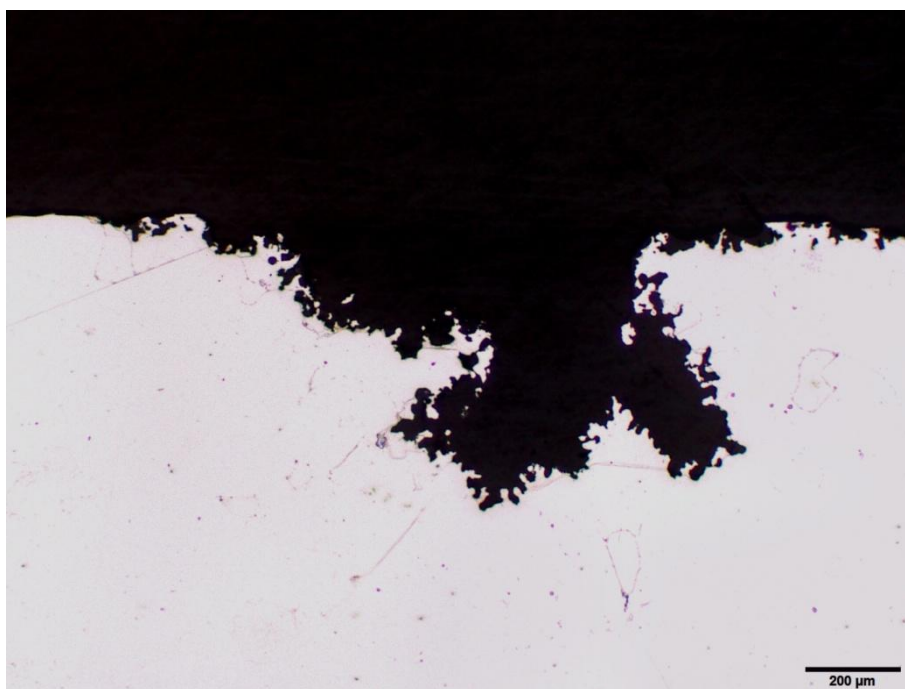
Obr. 4.14 Závislost hloubky korozního napadení slitiny AZ61 na době expozice - v litém stavu



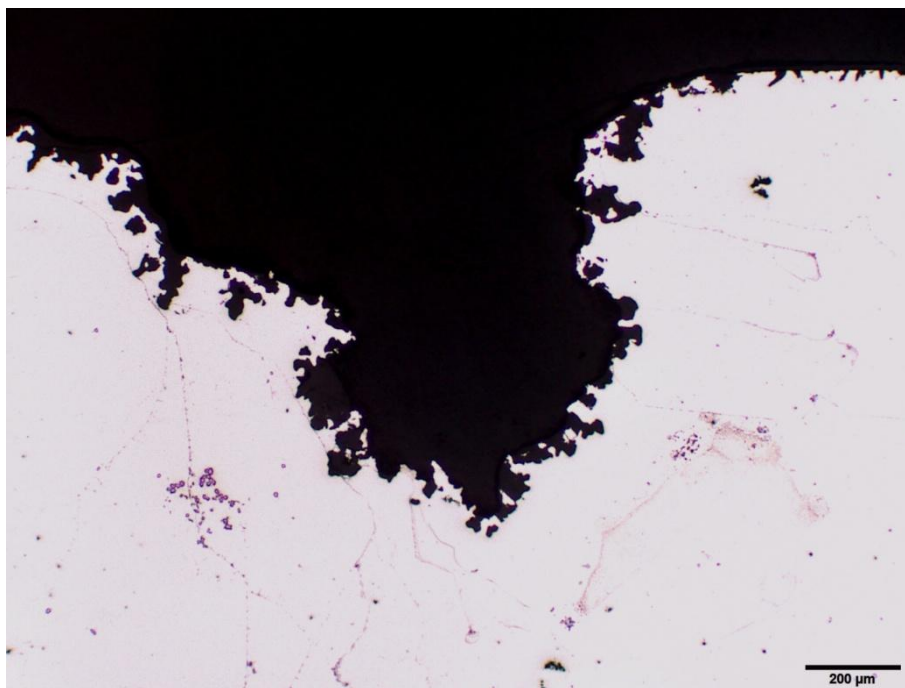
Obr. 4.15 Závislost hloubky korozního napadení slitiny AZ61 na době expozice - po tepelném zpracování



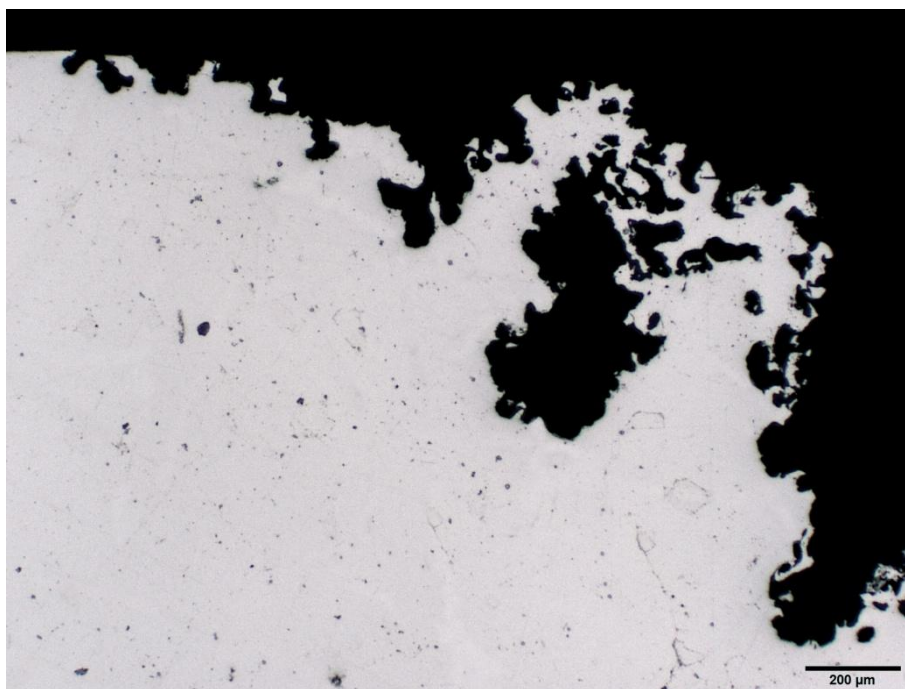
Obr. 4.16 Hloubka korozního napadení vzorku ze slitiny AZ61 v litém stavu po expozici 264 hod



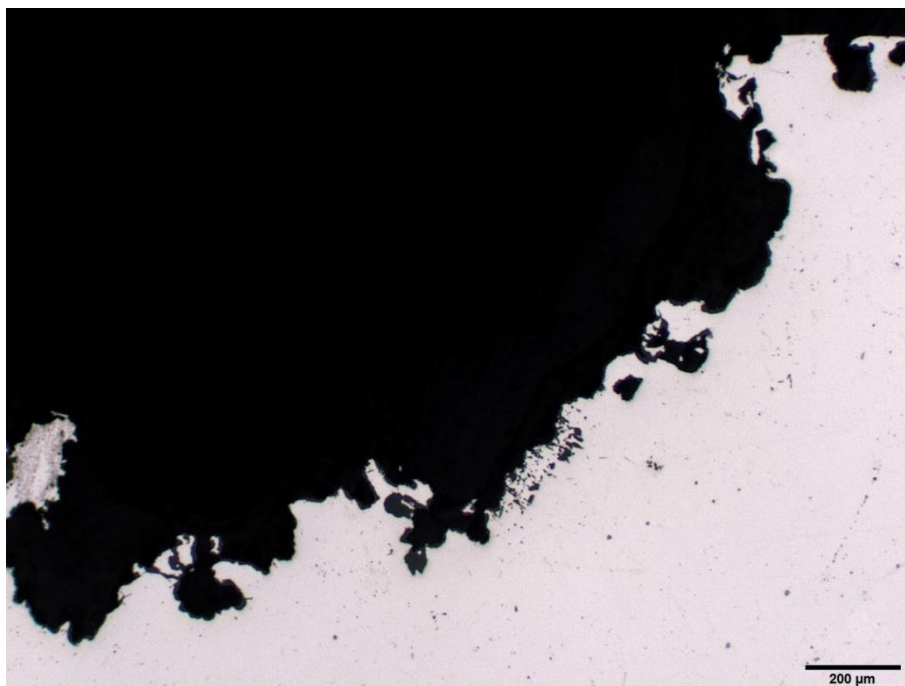
Obr. 4.17 Hloubka korozního napadení vzorku ze slitiny AZ61 v litém stavu po expozici 480 hod



Obr. 4.18 Hloubka korozního napadení vzorku ze slitiny AZ61 v litém stavu po expozici 912 hod



Obr. 4.19 Hloubka korozního napadení vzorku ze slitiny AZ61 po tepelném zpracování po expozici 264 hod



Obr. 4.20 Hloubka korozního napadení vzorku ze slitiny AZ61 po tepelném zpracování po expozici 480 hod



Obr. 4.21 Hloubka korozního napadení vzorku ze slitiny AZ61 po tepelném zpracování po expozici 984 hod,

5. ZÁVĚRY

Z výsledků hodnocení korozní odolnosti a charakteru korozního napadení hořčíkové slitiny AZ61 v litém stavu a po tepelném zpracování, po korozní degradaci v mlze neutrálního 5% roztoku lze stanovit tyto závěry:

- Mikrostruktura slitiny AZ61 vyrobené metodou squeeze casting je tvořena tuhým roztokem δ , intermetalickou fází γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), eutektikem ($\delta + \gamma$) a částicemi na bázi Al-Mn s různým tvarem a velikostí. Podél vyloučených fází je vyšší podíl hliníku, materiál v litém stavu se tedy vyznačuje vysokou chemickou a strukturní heterogenitou, což odpovídá literatuře [4, 5, 11, 23].
- Vznik eutektika v experimentálním materiálu lze vysvětlit velkou rychlostí tuhnutí slitiny při výrobě metodou squeeze casting, následnou segregací a vysokou chemickou a strukturní heterogenitou materiálu. V důsledku segregace dochází lokálně ke zvýšení obsahu hliníku a vyloučení eutektika a fáze γ .
- Při tepelném zpracování experimentálního materiálu došlo k rozpuštění eutektika a fáze γ a ke snížení strukturní a chemické heterogenity. Mikrostruktura je tedy tvořena pouze tuhým roztokem δ a vměstky na bázi Al-Mn.
- Hodnoty měrného korozního úbytku byly stanoveny v rozmezí 0,002 až 0,52 g/m² pro materiál v litém stavu a 0,006 až 6,31 g/m² pro materiál po tepelném zpracování pro doby expozice v korozní komoře od 3 do 1000 hod. Hodnoty byly pro oba stavy materiálu rostoucí s dobou expozice v korozní komoře.
- Hodnoty korozní rychlosti byly stanoveny v rozmezí 0,02 až 0,11 g/cm²/rok pro materiál v litém stavu a 0,05 až 0,77 g/cm²/rok pro materiál po tepelném zpracování, rovněž pro doby expozice v korozní komoře od 3 do 1000 hod. Materiál v litém stavu vykazoval přibližně konstantní rychlost koroze v závislosti na době expozice v korozní komoře, zatímco u materiálu po tepelném zpracování je znatelné navýšení korozní rychlosti při době expozice přibližně 200 hod, dále je rychlost také přibližně konstantní.
- U materiálu v litém stavu bylo pozorováno korozní napadení zejména tuhého roztoku δ , zatímco na oblastech s vyšším obsahem uhlíku (eutektikum, intermetalická fáze γ) a na částicích na bázi AlMn se korozní pochod zastavil.
- V případě materiálu po tepelném zpracování nebyl v důsledku rozpuštění eutektika a fáze γ korozní pochod ničím zpomalován. Pouze částice na bázi AlMn, které mají oproti matici vyšší potenciál, nebyly korozi napadeny.
- U vybraných vzorků byly stanoveny hodnoty hloubky lokálního korozního napadení 264,7; 617,6 a 964,2 μm pro materiál v litém stavu, pro doby expozice 264, 480 a 912 hod, dále 1236,4; 1276,4 a 2527 μm pro materiál po tepelném zpracování, pro doby expozice 264, 480 a 984 hod. Hodnoty hloubky korozního napadení byly větší u materiálu po tepelném zpracování než v litém stavu a pro oba stavy materiálu se zvětšovaly s rostoucí dobou expozice v korozní komoře.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AVEDESIAN, M., BAKER, H. ASM Speciality Handbook - *Magnesium and magnesium alloys*. Ohio, USA: ASM International, 1999. 314s. ISBN 0871706571.
- [2] DRÁPALA, J., et al. *Hořčík, jeho slitiny a binární systémy hořčík - příměs*. Ostrava: Vysoká škola báňská - TU Ostrava, 2004. 172s. ISBN 80-248-0579-0.
- [3] OKAMOTO, H. Al-Mn (Aluminum –Magnesium), *Journal of Phase Equilibria*. 1998, 19. 598s.
- [4] KIM, B., KANG, B., PARK, Y., PARK, I. Materials science and engineering. *Influence of Pd addition on the creep behavior of AZ61 magnesium alloy*. 2011, 7 s.
- [5] WU, H., YANG, J., ZHU, F., LIU, H. Materials science and engineering. *Hot deformation characteristics of as-cast and homogenized AZ61 Mg alloys under compression*. 2012, 6 s.
- [6] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu II*. Brno: CERM, 2002. 392s. ISBN 80-7204-248-3.
- [7] KAINER, K. *Magnesium-Alloys and Technology*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 285s. ISBN 9783527305704.
- [8] ROUČKA, J. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: CERM, 2004. 148s. ISBN 80-214-2790-6.
- [9] HU, H. Squeeze casting of magnesium alloys and their composites. *Journal of materials science*. [online]. 1998, 33. Dostupný z WWW: www.springerlink.com.
- [10] MORDIKE, B. L., KAINER K. U. *Magnesium alloys and their applications*. Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 1998. 714s. ISBN 3-88355-255-0.
- [11] GHALI, E. *Corrosion Resistance of Aluminium and Magnesium Alloys - Understanding, Performance and Testing*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. 719s. ISBN 9780471715764.
- [12] GUPTA, M., SHARON, N. M. L. *Magnesium, magnesium alloys and magnesium composites*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2011. 258s. ISBN 9780470494172.
- [13] BUCHLEIT, R. G., KELLY, R. G., MISSERT, N. A., et al. *Corrosion and protection of light metal alloys*. New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., 2004. 490s. ISBN 1-56677-408-X.
- [14] SILLEKENS, W. H., AGNEW, S. R., NEELAMEGGHAM, N. R., et al. *Magnesium technology 2011*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2011. 668s. ISBN 978-1-1180-6200-5.

- [15] KIRKWOOD, D. H., SUÉRY, M., KAPRANOS, P., et al. *Semi-solid processing of alloys*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. 172s. ISBN 978-3-642-00705-7, e-ISBN 978-3-642-00706-4.
- [16] CHAWLA, S. L., GUPTA, R. K. *Materials selection for corrosion control*. ASM International, 1993. 508s. ISBN 0-87170-474-9.
- [17] SHAW, B. A., BUCHHEIT, R. G., MORAN, J. P. *Corrosion and corrosion prevention of low density metals and alloys*. New Jersey: The Electrochemical Society, Inc., 2000. 457s. ISBN 1-56677-290-7.
- [18] CRAIG, B. D., ANDERSON, D. S. *Handbook of corrosion data*. 2nd ed. ASM International. 1995. 998s. ISBN 0-87170-518-4.
- [19] YUN, Y. et al. *Materials Today. Revolutionizing biodegradable metals*. 2009, vol. 12, s. 22-33. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [20] DOLEŽAL, P., ZAPLETAL, J., GEJDOŠ, P., HORYNOVÁ, M. Vliv tepelného zpracování na mechanické vlastnosti hořčíkové slitiny AZ61. *Zeszyty naukowe politechniki Opolskiej seria Mechanika*, 2010, roč. 2010, č. 337, s. 165-170. ISSN: 1429- 6055.
- [21] Multimediální podklady pro studium struktur kovových materiál: *Příprava a hodnocení materiálografických vzorků*. Dostupné z: ime.fme.vutbr.cz.
- [22] HORYNOVÁ, M., DOLEŽAL, P., GEJDOŠ, P., ZAPLETAL, J., JANOVA, D. Influence of heat treatment on mechanical properties and microstructure of AZ61 magnesium alloy. *Transaction of the VŠB-Technical university of Ostrava, Mechanical series*, 2010, roč. LVI, č. 2, s. 73-82. ISSN: 1210- 0471.
- [23] ATRENS, A., LIU, M., ABIDIN, N. I. Z. *Materials science and engineering. Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants*. 2010, 28s. Dostupné z: www.sciencedirect.com.
- [24] ČSN EN ISO 9227 (03 8132). *Korozní zkoušky v umělých atmosférách – Zkoušky solnou mlhou*. Praha, Český normalizační institut, 2007. 24 s.
- [25] ČSN ISO 8407 (03 8102). *Koroze kovů a slitin: Odstraňování korozních zplodin ze vzorků podrobených korozním zkouškám*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 12s.
- [26] ČSN 03 8137. *Ochrana proti korozi. Kovy, slitiny a kovové povlaky: Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Český normalizační institut, 1990. 20 s.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| <u>symbol</u> | <u>význam</u> |
|---------------|--|
| AZ61 | hořčíková slitina |
| γ | intermetalická fáze ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) |
| δ | tuhý roztok |
| SM | světelná mikroskopie |
| SEM | skenovací elektronová mikroskopie |
| $R_{p0,2}$ | smluvní mez pevnosti |
| R_m | mez pevnosti |
| A | tažnost |
| Z | kontrakce |
| HBW | tvrdost dle Brinella |
| v_k | korozní rychlost |